

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局



(43) 国际公布日:  
2003年2月6日(06.02.2003)

PCT

(10) 国际公布号:  
WO 03/010207 A1

(51) 国际分类<sup>7</sup>: C08F 4/60, 10/02

(21) 国际申请号: PCT/CN02/00425

(22) 国际申请日: 2002年6月17日(17.06.2002)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
01126323.7 2001年7月23日(23.07.2001) CN  
02110844.7 2002年2月9日(09.02.2002) CN

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 中国科学院上海有机化学研究所(SHANGHAI INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国上海市枫林路354号, Shanghai 200032 (CN)。

(72) 发明人:及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 孙秀丽(SUN, Xiuli) [CN/CN]; 胡蔚秋(HU, Weiqiu) [CN/CN]; 王聪(WANG, Cong) [CN/CN]; 唐勇(TANG, Cong) [CN/CN]; 张玉良(ZHANG, Yuliang) [CN/CN]; 夏春安(XIA, Chun-an) [CN/CN]; 中国上海市枫林路354号, Shanghai 200032 (CN)。

(74) 代理人: 上海智信专利代理有限公司(SHANGHAI ZHI XIN PATENT AGENT LTD.); 中国上海市肇嘉浜路446号伊泰利大厦10楼, Shanghai 200031 (CN)。

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

根据细则4.17的声明:

- 关于申请人在国际申请日有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))对除美国以外的所有指定国
- 关于申请人在国际申请日有权要求该在先申请的优先权(细则4.17(iii))对除美国以外的所有指定国
- 关于申请人在国际申请日有权要求该在先申请的优先权(细则4.17(iii))对下列指定国:美国
- 发明人资格(细则4.17(iv))仅对美国

本国际公布:

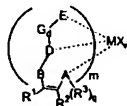
- 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: CATALYST FOR POLYMERIZATION OR COPOLYMERIZATION OF OLEFINS, PREPARATION AND USE OF THE SAME

(54) 发明名称: 烯烃聚合及共聚合催化剂、合成方法及其用途

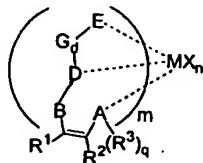
(57) Abstract: The present invention relates to catalysts and/or catalyst systems useful for the polymerization or copolymerization of a-olefin. These catalysts contain O, S, Se, N, or P-containing transition metal compounds comprising the skeletal unit depicted in following formula:



wherein M is an element belonging to Group 3-11 of the Periodic Table; A, D and E each represent coordination group containing O, S, Se, N, or P atom.

(57) 摘要

本发明涉及一种烯烃聚合及共聚合催化剂或催化体系, 催化剂的合成方法及在催化烯烃聚合中的应用。该催化剂是一类新型多齿配体的第三族到第十一族过渡金属配合物, 结构式如下:



WO 03/010207 A1

BEST AVAILABLE COPY

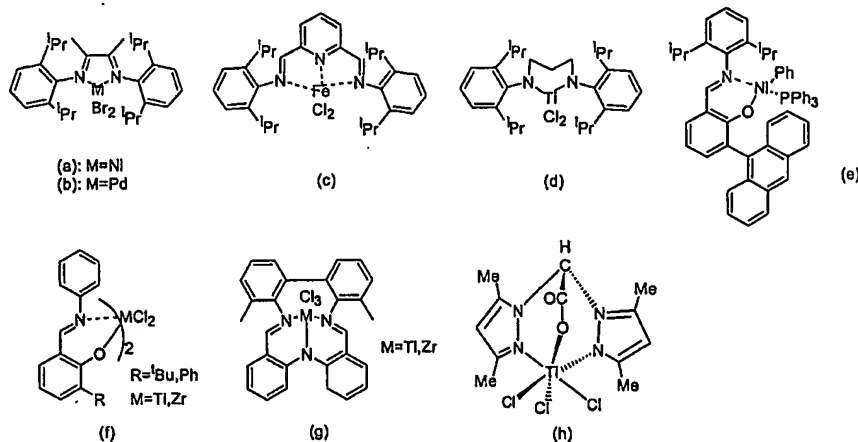
## 烯烃聚合及共聚合催化剂、合成方法及其用途

### 技术领域

本发明涉及烯烃聚合及共聚合催化剂（催化体系）、合成方法及其作为均相（不负载直接使用）或非均相（用高分子载体、氧化硅、氧化铝、氯化镁等载体负载后使用或催化剂高分子载体化后使用）体系催化烯烃聚合的应用研究。该催化剂涉及一类新型多齿配体的第三族到第十一族过渡金属配合物。

### 背景技术

从二十世纪五十年代发现了 Ziegler-Natta 催化剂以来，高活性的  $\text{MgCl}_2$  负载的钛系催化剂显示了很好的催化性能，(N. Kashiwa 等, US-3642746, 1968) 目前工业上，这种催化剂已经用于高密度聚乙烯 (HDPE)，线性低密度聚乙烯 (LLDPE)，等规聚丙烯 (i-pp) 的生产。然而，这种多活性中心的非均相催化剂目前还不能有效地通过调节催化剂结构来控制聚合物的结构、性能。第四族金属催化剂的发现较好地解决了这个问题，由于具有单活性中心，使人们能够根据需要通过改变催化剂的结构来得到预期结构的聚合物 (W. Kaminsky 等, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1980, 19, 390; H. H. Brintzinger 等, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 1143; Ishihara, Takeshi, JP 07268029; Exxon 公司, WO 9600243, WO 9611960, 9400500, WO 9506071)。近年来，以含 N、O、P 等配位原子的配体代替环戊二烯基配体与过渡金属配位所得金属配合物用于烯烃聚合的“非茂类催化剂” (non-metallocene catalyst) 研究也蓬勃发展起来，从 1995 年以来，一些新的优秀的催化剂被合成出来 (M. S. Brookhart 等, WO 9623010, WO 98/30612, WO 99/02472; V. C. Gibson 等, WO 99/12981, WO 98/27124; D. H. McConville 等, WO 2000/069922; R. H. Grubbs 等, WO 98/42664, WO 98/42665; Terunori Fujita 等, WO 99/54364)，如下列结构式所示：



非茂类单阴离子配体的三氯化钛(IV)及三氯化锆(IV)的化合物文献上报导不是很多。Nagy S, 等人合成的含 8-羟基喹啉负离子的钛(IV)的配合物对乙烯聚合有很高的催化活性，(Nagy S 等, WO 9634021)。A. Otero 等人报道了化合物 h 对乙烯聚合表现出了高的活性，所得聚合物分子量非常高，但分子量分布较宽 (Organometallics, 2001, 20, 2428-2430)。

### 发明目的

本发明目的是提供一类新型烯烃聚合及共聚合催化剂（催化体系），该催化剂是多齿

### 配体的第三族到第十一族过渡金属配合物。

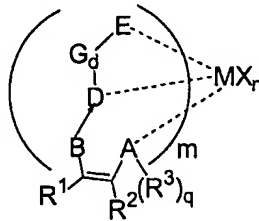
本发明目的还提供上述催化剂的合成方法，包括多齿配体的合成及其与第三族到第十一族过渡金属反应生成金属配合物的合成方法。

本发明另一目的是还提供上述催化剂及其组成的催化体系的用途，该催化剂或催化体系可作为均相（不负载直接使用）或非均相体系（用高分子载体、氧化硅、氧化铝、氯化镁等载体或几种载体的混合物负载后使用或催化剂高分子载体化后使用）催化乙烯、 $\alpha$ -烯烃、含功能性基团的烯烃包括齐聚在内的均聚合与共聚合。并进一步提供了上述催化剂及其组成的催化体系催化乙烯、 $\alpha$ -烯烃、含功能性基团的烯烃包括齐聚在内的均聚合与共聚合的条件。

## 发明概要

本发明涉及一种新型烯烃聚合及共聚合催化剂（催化体系），该催化剂是一类新型多齿配体的第三族到第十一族过渡金属配合物。

该催化剂的合成方法简便,产率高,可用于催化乙烯、 $\alpha$ -烯烃、含功能性基团的烯烃包括齐聚在内的均聚合与共聚;该催化体系在催化乙烯聚合中表现出特殊的催化特征:常压下,在相当宽的温度范围( $-30^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ )、助催化剂的用量范围内( $\text{Al}:\text{Cat}=10\sim 3000:1$ )或在不同的助催化剂作用下均具有良好的催化活性,尤其在低  $\text{Al}:\text{Cat}$  比,例如小于  $100:1$  甚至在  $10:1$  时仍具有高于  $10^5\text{ g PE/molTi hr atm}$  的良好活性;聚合温度在工业化的范围内;所得聚合物具有分子量可调、分子量分布窄,支化度可调( $0\sim 100/1000\text{C}$ )等特点;共聚单体含量可调。这些特点使该催化剂有望用于工业应用。该催化剂的结构式如下:

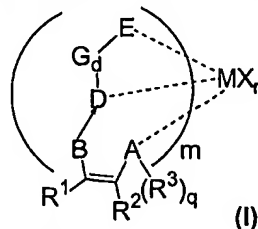


### 发明内容

本发明的内容是提供一种新型烯烃聚合及共聚合催化剂(催化体系)、合成方法以及这种催化剂(催化体系)在催化乙烯、 $\alpha$ -烯烃、含功能性基团的烯烃的包括齐聚在内的均聚合与共聚合的用途,以及聚合条件。

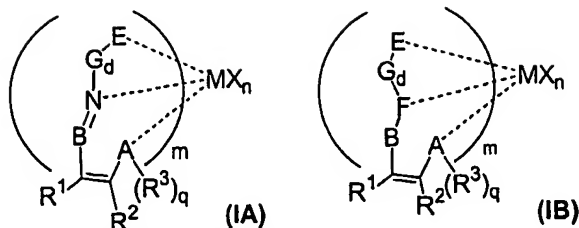
本发明的新型烯烃聚合及共聚合催化剂是多齿配体的第三族到第十一族过渡金属配合物。

本发明提供的烯烃聚合及共聚合催化剂为如下结构式所述配合物 (I):

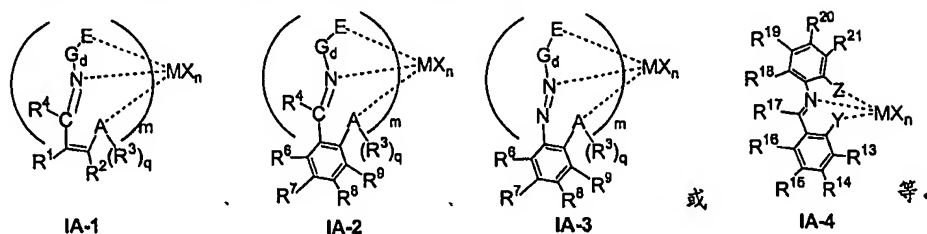


下面将进一步对上述催化剂进行详细说明:

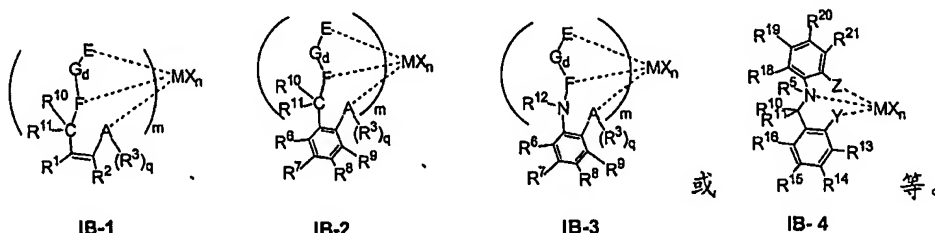
催化剂 I 主要包括下述结构的催化剂 IA 和 IB



IA-1~IA-4 将有助于更清楚地了解催化剂 IA:



IB-1~IB-4 将有助于更清楚地了解催化剂体系 IB:



在上述所有结构中:

m: 1、2 或 3;

q: 0 或 1;

d: 0 或 1;

M: 第三族到第十一族的过渡金属原子, 尤其是钛、锆、钪、铬、铁、钴、镍、钨;

n: 1、2、3 或 4;

X: 是包括卤原子、氢原子、C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 的烃基及 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 的取代的烃基、含氧基团、含氮基团、含硫基团、含硼基团、含铝基团、含磷基团、含硅基团、含锗基团或含锡基团在内的基团, 结构式中几个 X 可以相同, 也可以不同, 还可以彼此成键成环;

这里的卤原子包括氟、氯、溴或碘;

结构式中所有配体所带负电荷总数的绝对值应与结构式中金属 M 所带正电荷的绝对值相同, 所有配体包括 X 及多齿配体;

A: 氧原子、硫原子、硒原子、 $\text{NR}^{22}$ 、 $-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$ 、 $\text{PR}^{27}$ 、 $-\text{PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{30}\text{R}^{31}$ 、砷基、亚砷基、 $-\text{Se}(\text{O})\text{R}^{39}$ ;

B: 指含氮基团、含磷基团或 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 的烃基;

D: 指氧原子、硫原子、硒原子、含 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烃基的含氮基团、含 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烃基的含磷基团、砷基、亚砷基、 $\text{NR}^{22}$ 、 $-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$ 、 $\text{PR}^{27}$ 、 $-\text{PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{30}\text{R}^{31}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{32}(\text{OR}^{33})$ 、其中 N、O、S、Se、P 为配位原子;

E: 指含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团、含磷基团, 其中 N、O、S、Se、P 为配位原子;

F: 指含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团、含磷基团, 其中 N、O、S、Se、P 为配位原子;

G: 为惰性基团, 包括  $C_1-C_{30}$  的烃基、 $C_1-C_{30}$  的取代烃基或惰性功能性基团;

Y, Z: 含氮基团、含硫基团、含氧基团、含磷基团, 含硒基团, 如  $-NR^{23}R^{24}$ 、 $-N(O)R^{25}R^{26}$ 、 $-PR^{28}R^{29}$ 、 $-P(O)R^{30}R^{31}$ 、 $-OR^{34}$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-S(O)R^{36}$ 、 $-SeR^{38}$ 、 $-Se(O)R^{39}$ ;

$\rightarrow$ : 指单键或双键;

$\cdots$ : 指配位键、共价键或离子键;

—: 指共价键或离子键;

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 、 $R^{38}$ 、 $R^{39}$ : 氢、 $C_1-C_{30}$  的烃基、卤素原子、 $C_1-C_{30}$  的取代烃基特别是指卤代的烃基, 如  $-CH_2Cl$ 、 $-CH_2CH_2Cl$  或惰性功能性基团, 上述基团彼此间可以相同也可以不同, 其中相邻基团如  $R^1$  与  $R^2$ 、 $R^3$  与  $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  以及  $R^{23}$  与  $R^{24}$  或  $R^{25}$  与  $R^{26}$  等可以彼此成键成环。

$R^5$  指氮上孤对电子、氢、 $C_1-C_{30}$  的烃基、 $C_1-C_{30}$  的取代的烃基、含氧基团包括羟基, 烷氧基  $-OR^{34}$ , 带有醚键的烷基包括  $-T-OR^{34}$ 、含硫基团包括  $-SR^{35}$ 、 $-T-SR^{35}$ 、含氮基团包括  $-NR^{23}R^{24}$ 、 $-T-NR^{23}R^{24}$ 、含磷基团包括  $-PR^{28}R^{29}$ 、 $-T-PR^{28}R^{29}$ 、 $-T-P(O)R^{30}R^{31}$ ; 当  $R^5$  为含氧基团、含硫基团、含氮基团、含硒基团、含磷基团时,  $R^5$  中的 N、O、S、P、Se 也可以参与与金属的配位。

T: 是  $C_1-C_{30}$  的烃基或  $C_1-C_{30}$  的取代烃基或惰性功能性基团;

本发明的催化体系指含有上述催化剂的体系, 可由下述物质中①或④、或①负载于②后、或①和③、或①和③负载于②后、或③和④所形成的六种体系:

① 结构式 (I) 所示催化剂;

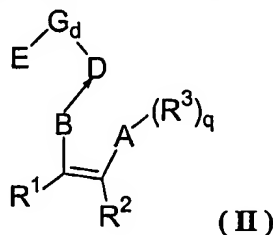
② 载体包括高分子载体、氧化硅、氧化铝、氯化镁、氧化钛或它们的混合物等;

③ 助催化剂 W;

④ 高分子载体化的催化剂。

本发明中催化剂的合成

本发明中, 在  $-78^\circ\text{C}$  到回流的温度范围内, 催化剂是在有机溶剂中由下述结构的配体 (II) 或配体 (II) 的负离子与金属化合物 (III) 以摩尔比分别为 1:0.1~6 反应 0.5~40 小时得到, 延长反应时间对反应影响小。有机溶剂可以是四氢呋喃、石油醚、甲苯、二氯甲烷、四氯化碳、乙醚、2, 4-二氧六环或 1, 2-二氯乙烷等。



其中:

q: 0 或 1;

d: 0 或 1;

A: 氧原子、硫原子、硒原子、 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NR}^{22} \\ \diagdown \end{array}$ 、 $-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$ 、 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{PR}^{27} \\ \diagdown \end{array}$ 、 $-\text{PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{30}\text{R}^{31}$ 、 $-\text{Se}(\text{O})\text{R}^{39}$ 、砷基、亚砷基;

B: 指含氮基团、含磷基团或  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  的烃基;

D: 指氧原子、硫原子、硒原子、含  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  烃基的含氮基团、含  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  烃基的含磷基团、砷基、亚砷基、 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NR}^{22} \\ \diagdown \end{array}$ 、 $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$ 、 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{PR}^{27} \\ \diagdown \end{array}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{30}\text{R}^{31}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{32}(\text{OR}^{33})$ , 其中 N、O、S、Se、P 为配位原子;

E: 指含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团、含磷基团, 基团中 N、O、S、Se、P 为配位原子;

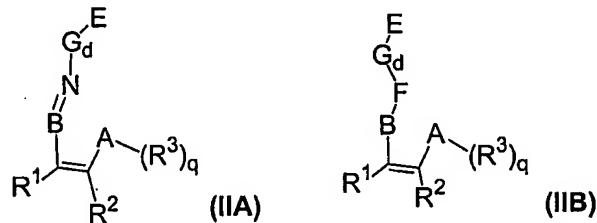
G: 为惰性基团, 包括  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  的烃基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  的取代烃基或惰性功能性基团;

$\rightarrow$ : 指单键或双键;

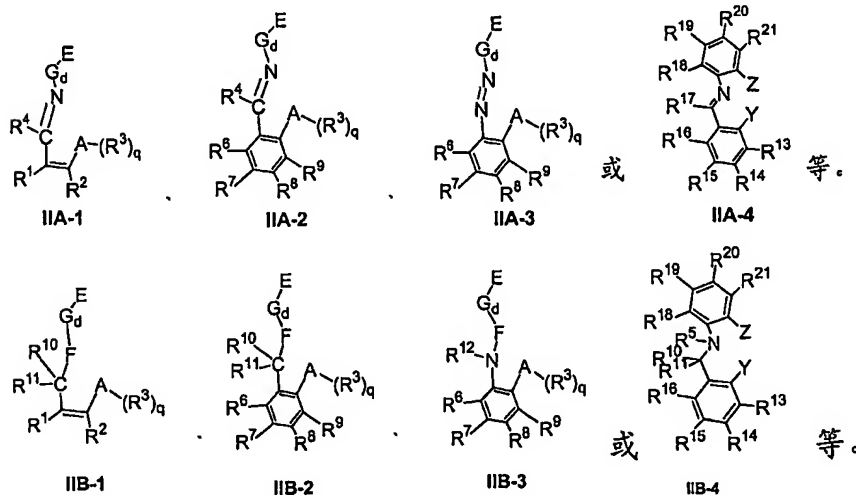
—: 指共价键或离子键;

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{27}$ 、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{30}$ 、 $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{33}$ 、 $\text{R}^{39}$ : 氢、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  的烃基、卤素原子、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  的取代烃基特别是指卤代的烃基, 如  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  或惰性功能性基团, 上述基团彼此间可以相同也可以不同, 其中相邻基团如  $\text{R}^{23}$  与  $\text{R}^{24}$  等可以彼此成键成环。

配体 (II) 主要包括有下述结构特征的 (IIA) 和 (IIB)



结构式 (IIA-1 ~ IIA-4)、(IIB-1 ~ IIB-4) 将有助于更清楚地了解体系 IIA、IIB:



在上述所有结构中:

q: 0 或 1;

d: 0 或 1;

A: 氧原子、硫原子、硒原子、 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NR}^{22} \\ \diagdown \end{array}$ 、 $-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$ 、 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{PR}^{27} \\ \diagdown \end{array}$ 、 $-\text{PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{30}\text{R}^{31}$ 、砷基、亚砷基;

B: 指含氮基团、含磷基团或  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  的烃基;

E: 指含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团、含磷基团, 基团中 N、O、S、Se、P 为配位原子;

F: 指含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团、含磷基团, 基团中 N、O、S、Se、P 为配位原子;

G: 为惰性基团, 包括  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  的烃基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  的取代烃基或惰性功能性基团;

Y, Z: 含氮基团、含硫基团、含氧基团、含磷基团、含硒基团, 如  $-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{30}\text{R}^{31}$ 、 $-\text{OR}^{34}$ 、 $-\text{SR}^{35}$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{36}$ 、 $-\text{SeR}^{38}$ 、 $-\text{Se}(\text{O})\text{R}^{39}$ ;

→: 指单键或双键;

—: 指共价键或离子键;

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{27}$ 、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{30}$ 、 $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{34}$ 、 $\text{R}^{35}$ 、 $\text{R}^{36}$ 、 $\text{R}^{38}$ 、 $\text{R}^{39}$ : 氢、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  的烃基、卤素原子、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  的取代烃基特别是指卤代的烃基, 如  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  或惰性功能性基团, 上述基团彼此间可以相同也可以不同, 其中相邻基团如  $\text{R}^1$  与  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  与  $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$  以及  $\text{R}^{23}$  与  $\text{R}^{24}$  等可以彼此成键成环。

$\text{R}^5$  指氮上孤对电子, 氢,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  的烃基,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  的取代的烃基, 含氧基团包括羟基、烷氧基  $-\text{OR}^{34}$ 、带有醚键的烷基包括  $-\text{T}-\text{OR}^{34}$ , 含硫基团包括  $-\text{SR}^{35}$ 、 $-\text{T}-\text{SR}^{35}$ , 含氮基团包括  $-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{T}-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ , 含磷基团包括  $-\text{PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{T}-\text{PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{T}-\text{P}(\text{O})\text{R}^{30}\text{R}^{31}$ ; 当  $\text{R}^5$  为含氧基团、含硫基团、含氮基团、含硒基团、含磷基团时, 基团中的 N、O、S、P 可以参与与金属的配位。

T: 是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  的烃基或  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  的取代烃基或惰性功能性基团;

所述金属化合物的结构特征如 (III) 所示:



其中:

g: 1、2、3、4、5 或 6;

X: 是包括卤原子、氢原子、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  的烃基及  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  的取代的烃基、含氧基团、含氮基团、含硫基团、含硼基团、含铝基团、含磷基团、含硅基团、含锆基团或含锡基团在内的基团, 几个 X 可以相同, 也可以不同, 还可以彼此成键成环;

这里的卤原子包括氟、氯、溴或碘;

结构式中所有配体所带负电荷总数的绝对值应与结构式中金属 M 所带正电荷的绝对值相同, 所有配体包括 X 及多齿配体;

M: 第三族到第十一族的过渡金属原子, 尤其是钛、锆、钪、钒、铬、铁、钴、镍、钯;

### 催化剂用途—反应、聚合与聚合产物

本发明的催化剂(催化体系)作为均相(不负载直接使用)或非均相(用高分子载体、

氧化硅、氧化铝、氯化镁等载体或几种载体的混合物负载后使用或催化剂高分子载体化后使用) 体系催化烯烃聚合, 所述的烯烃聚合是包括齐聚在内的均聚合或共聚合, 通常可与助催化剂一起使用或单独使用。

本发明涉及下述的烯烃聚合过程, 即在-100~200℃将至少包括下述物质中①或⑤、或①负载于②后和④发生催化反应, 还可再加入③参与反应:

- ①结构式(I)所示催化剂;
- ②载体;
- ③ 助催化剂 W;
- ④ 烯烃;
- ⑤ 高分子载体化后的催化剂。

本发明的上述催化体系可用于催化烯烃聚合, 烯烃包括乙烯、 $\alpha$ -烯烃、苯乙烯、各种烯酸及其衍生物、烯醇及其衍生物、二烯烃、环烯烃等,  $\alpha$ -烯烃是指  $C_3\sim C_{16}$  的烯烃, 例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯, 4-甲基-1-戊烯和其混合物等, 环烯烃主要指环戊烯、环己烯、降冰片烯等及其衍生物; 聚合是指包括齐聚在内的上述单体的均聚合与共聚合。

聚合采用液相聚合、淤浆聚合、环管聚合、气相聚合或其它形式的聚合工艺。

聚合一般在惰性溶剂中进行, 例如烃类、环烃类或芳烃类。为有利于反应器操作与聚合产物后处理, 惰性溶剂可使用小于 12 个碳的烃类, 举例如下但并不仅限于此, 丙烷、异丁烷、正戊烷、2-甲基丁烷、己烷、甲苯、氯苯及其混合物。

聚合温度维持在-50~150℃, 为达到好的催化活性与生产能力, 可维持在 0~120℃。

聚合压力可在 0.1~10MPa 内变化, 在 0.1~3MPa 内操作可获得较好的反应器操作参数与聚合物。

所述的助催化剂 W 为 MAO(甲基铝氧烷), MMAO(修饰的甲基铝氧烷), EAO(乙基铝氧烷), BAO(丁基铝氧烷),  $LiR$  ( $R=C_1\sim C_{10}$  的烷基),  $AlR_3$  ( $R=C_1\sim C_{10}$  的烷基), 路易斯酸 (Lewis acid),  $LiR/Lewis\ acid$  ( $R=C_1\sim C_{10}$  的烷基),  $AlR_3/Lewis\ acid$  ( $R=C_1\sim C_{10}$  的烷基), 硼烷如  $B(C_6F_5)_3$  等。

催化剂与助催化剂可以任何顺序加入体系使聚合进行。聚合所使用的催化剂与助催化剂的比例可变。通常催化剂与助催化剂的摩尔比是 1:1~5000, 一般可在 1:10~2000 以便使催化活性、聚合物性质与生产成本均维持在较好的范围内。

聚合反应可使用圆底烧瓶、高压釜、环管反应器或其它形式反应器, 可单釜使用也可将多反应器串联、并联或以某种形式组合使用, 其中各反应器条件可以相同也可以不同。

下面将对上述内容部分使用的部分术语说明如下, 这些说明将有助于更清楚的了解本发明的内容。

催化体系指下述物质中①或④、或①负载于②后、或①和③、或③和④、或①和③负载于②后所形成的体系:

- ①结构式(I)所示催化剂;
- ②载体包括高分子载体、氧化硅、氧化铝、氯化镁等载体或几种载体的混合物等;
- ③助催化剂 W;



## ④高分子载体化后的催化剂。

助催化剂 W 是指一种中性的路易斯酸 (Lewis acid), 可从金属 M 拔去  $X^-$  形成  $(WX)^-$ ; 当  $(WX)^-$  是弱配位的阴离子时, W 可将烷基或氢转移到金属 M 上, 如烷氧基铝化合物尤其是甲基铝氧烷 (MAO) 或改性的甲基铝氧烷 MMAO; 或者也可组合使用两种化合物, 其中一种可将烷基或氢转移到金属 M 上, 如烷基铝化合物, 尤其是  $AlEt_3$ 、 $AlMe_3$ 、 $Al(i-Bu)_3$ , 另一种可从金属 M 拔去  $X^-$ , 如钠盐或银盐:  $Na[B(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4]$ 、 $AgOSO_2CF_3$ 、烷基铝化合物或硼烷  $B(C_6F_5)_3$  形成弱配位阴离子;

弱配位的阴离子是指相对不配位的阴离子, 其配位状况可参见文献 (W. Beck, et al., Chem. Rev., vol. 88, p 1405-1421 (1988), 和 S. H. Stares, Chem. Rev., vol. 93, p927-942(1993)) 及其参考文献, 例如  $(R^{41})_3AlX^-$ 、 $(R^{41})_2AlX_2^-$ 、 $(R^{41})AlX_3^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 $(R_fSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $((3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4B^-$ ;

烃基指含  $C_1-C_{30}$  的烷基、 $C_1-C_{30}$  的环烷基、 $C_2-C_{30}$  的含碳碳双键的基团、 $C_2-C_{30}$  的含碳碳三键的基团、 $C_6-C_{30}$  的芳香烃基、 $C_8-C_{30}$  的稠环烃基或  $C_4-C_{30}$  杂环化合物;

取代的烃基指烃基上含有一个或一个以上的取代基团, 这些取代基团是惰性的, 即这些取代基团对含有该取代基的化合物所涉及的过程没有实质性的干扰, 换言之, 这些取代基一般不与金属配位。如非特殊说明, 取代的烃基一般指卤代的含  $C_1-C_{30}$  的基团, 或卤代的  $C_6-C_{30}$  的芳香烃基、 $C_8-C_{30}$  的稠环烃基或  $C_4-C_{30}$  杂环化合物;

惰性功能性基团在本专利中指不同于烃基与取代烃基的其他含碳功能性基团, 这些功能性基团对含该功能性基团的化合物可能参与的反应均无实质性干扰, 这里所指功能性基团包括卤素 (氟, 氯, 溴, 碘)、醚 (如  $-OR^{34}$  或  $-TOR^{35}$ )、 $C_1-C_{10}$  酯基、 $C_1-C_{10}$  胺基、 $C_1-C_{10}$  烷氧基、硝基等含氧基团、含氮基团、含硅基团、含锆基团、含硫基团或含锡基团。化合物中, 即使所含的这些惰性功能性基团位置靠近金属原子时, 其与金属的配位能力不强于分子中含配位原子的 A、D、E、F、Y、Z 基团, 即这些惰性功能性基团不应取代所希望的配位基团;

含氮基团指  $\begin{array}{c} \diagup NR^{22} \\ | \end{array}$ 、 $-NR^{23}R^{24}$  及  $-T-NR^{23}R^{24}$ 、 $-N(O)R^{25}R^{26}$ ;

含磷基团指  $\begin{array}{c} \diagup PR^{27} \\ | \end{array}$ 、 $-PR^{28}R^{29}$ 、 $-P(O)R^{30}R^{31}$ 、 $-P(O)R^{32}(OR^{33})$ ;

含氧基团指羟基、烷氧基  $-OR^{34}$ 、带有醚键的烷基如:  $-T-OR^{34}$ ;

含硫基团指  $-SR^{35}$ 、 $-T-SR^{35}$ 、 $-S(O)R^{36}$ 、 $-T-SO_2R^{37}$ ;

含硒基团指  $-SeR^{38}$ 、 $-T-SeR^{38}$ 、 $-T-Se(O)R^{39}$ ;

含硼基团指  $BF_4^-$ 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 $(R^{40}BAr_3)^-$ 等;

含铝基团指烷基铝化合物、 $AlPh_4^-$ 、 $AlF_4^-$ 、 $AlCl_4^-$ 、 $AlBr_4^-$ 、 $AlI_4^-$ 、 $R^{41}AlAr_3^-$ ;

含硅基团指  $-SiR^{42}R^{43}R^{44}$ 、 $-T-SiR^{45}$ ;

含锆基团指  $-GeR^{46}R^{47}R^{48}$ 、 $-T-GeR^{49}$ ;

含锡基团指  $-SnR^{50}R^{51}R^{52}$ 、 $-T-SnR^{53}$ 、 $-T-Sn(O)R^{54}$ ;

T: 是  $C_1-C_{30}$  的烃基或  $C_1-C_{30}$  的取代烃基或惰性功能性基团;

烷基铝化合物指取代基团直接与铝原子相连, 在与铝原子相连的基团中至少有一个是烷基。如甲基铝氧烷 (MAO)、MMAO、 $AlEt_3$ 、 $AlMe_3$ 、 $Al(i-Bu)_3$ ;

$R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 、 $R^{37}$ 、 $R^{38}$ 、 $R^{39}$ 、 $R^{40}$ 、 $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$ 、 $R^{44}$ 、 $R^{45}$ 、 $R^{46}$ 、 $R^{47}$ 、 $R^{48}$ 、 $R^{49}$ 、 $R^{50}$ 、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$

是指氢、C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 的烃基、卤素原子、C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 的取代烃基或惰性功能性基团，上述基团彼此间可以相同也可以不同，其中相邻基团可以彼此成键成环。

### 附图说明

图 1 是配合物 J-1 的 X 衍射 (X-ray) 图。

综上所述，本发明提供了一种烯烃聚合及共聚合催化剂和催化体系、合成方法及其用途。该催化剂是多齿配体的第三族到第十一族过渡金属配合物，由上述配体与金属化合物 (III) 在有机溶剂中反应得到。本发明提供的这种催化剂可单独或在助催化剂的作用下作为均相(不负载直接使用)或非均相(用高分子载体、氧化硅、氧化铝、氯化镁等载体或几种载体的混合物负载后使用或高分子载体化后使用)体系用于催化乙烯、 $\alpha$ -烯烃、含功能性基团烯烃等的包括齐聚在内的均聚合与共聚合。

### 最佳实施例

下面的实施例将更好的说明本发明,但需强调的是本发明绝不仅限于这几个实施例所表述内容。

以下实施例显示了本发明的不同侧面。所给出的实施例包括配体的合成、金属络合物的合成、聚合操作、聚合条件及聚合产物。所有操作包括反应、制备与储存均在干燥的惰性气氛下进行，采用标准的 Schlenk 操作。分子量及分子量分布在 Waters model 150 GPC (示差折光检测器) 于 140℃测定，邻二氯苯作淋洗剂，聚苯乙烯为参比标样。

实施例 1~实施例 20 说明部分催化剂所用配体的合成。

实施例 21~实施例 35 说明部分催化剂的合成。

实施例 36~实施例 40 显示了 (A-1) 催化体系在催化乙烯聚合中表现出特殊的催化特征，即常压下，在相当宽的温度范围 (-30℃~70℃)、助催化剂的用量范围内 (Al: Cat=10~3000: 1) 均具有良好的催化活性，尤其是在低 Al:Cat 比，例如小于 100: 1 甚至小于 10: 1 时仍具有高于 10<sup>5</sup> g PE/molTi hr atm 的良好活性，且聚合温度在工业上可接受的范围内 (40~80℃)；所得聚合物具有分子量可调、分子量分布窄，支化度可调 (0-100/1000C) 等特点，有望用于工业应用。以上特点并不仅限于 A-1 催化体系，在相关其他体系内亦有出现。

实施例 41~实施例 54 说明配体与前过渡金属的不同配位方式所得金属络合物的聚合结果。

实施例 55~实施例 58 说明配体的后过渡金属络合物催化烯烃聚合结果。

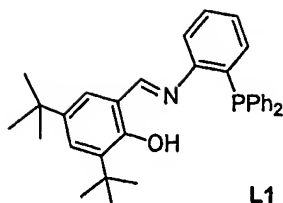
实施例 59~实施例 72 说明催化除乙烯外的其他烯烃的聚合结果。

实施例 73 说明催化剂烷基化后催化乙烯聚合结果。

实施例 74 说明催化剂负载后催化乙烯聚合结果。

#### 实施例 1 配体 L1 的合成

在 100ml 的反应瓶中，加入 8.2g (34.4mmol) 3,5-二叔丁基水杨醛，9.6g (34.6mmol) (邻-氨基苯基) 二苯基膦，50ml 无水乙醇，分子筛以及催化量的冰醋酸，加热至回流 24h 后，停止反应，除去分子筛，浓缩，使冷至室温，即得到粗产物，以乙醇/乙醚重结晶，得到浅黄色晶体 L1，11.8g(69.4%)。



L1

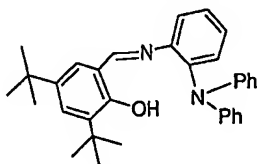
元素分析: 实测 (计算值): C: 80.39 (80.29), H: 7.59 (7.35), N: 2.77 (2.84);

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.4 (s, CH=N), 7.4-6.8 (m, Aryl-H), 1.4 (s, t-Bu-H), 1.3 (s, t-Bu-H);

$\delta$  ( $^{31}\text{P}$ ) -5.52 (s).

#### 实施例2 配体 L2 的合成

在 250ml 的反应瓶中, 加入 2.34g (10.0mmol) 3,5-二叔丁基水杨醛, 2.3g (8.8mmol) (邻-氨基苯基) 二苯基胺, 100ml 无水乙醇, 加热至回流 24h 后, 停止反应, 使冷至室温, 即得到产物, 以冷乙醇洗涤数次, 干燥后得到黄色晶体 L2, 3.5g (81%).



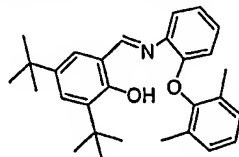
L2

元素分析: 实测 (计算值): C: 83.19 (83.15), H: 7.60 (7.61), N: 5.87 (5.88);

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.6 (s, O-H), 8.6 (s, CH=N), 7.5-7.0 (m, Aryl-H), 1.5 (s, t-Bu-H), 1.3 (s, t-Bu-H).

#### 实施例3 配体 L3 的合成

在 250ml 的反应瓶中, 加入 2.34g (10mmol) 3,5-二叔丁基水杨醛, 2.13g (10mmol) 2,6-二甲基苯基-2'-氨基苯基醚, 50ml 无水乙醇, 加热至回流 20h 后, 停止反应, 使冷至室温, 即得到产物, 以无水乙醇洗涤数次, 干燥后得到黄色晶体 L3, 2.9g (67%).



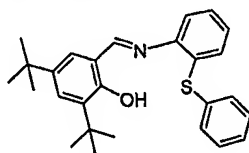
L3

元素分析: 实测 (计算值): C: 80.86 (81.06), H: 8.13 (8.23), N: 3.23 (3.26);

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.0 (s, O-H), 8.86 (s, CH=N), 7.46-6.43 (m, Aryl-H), 2.17 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.50 (s, t-Bu-H), 1.31 (s, t-Bu-H).

#### 实施例4 配体 L4 的合成

向反应瓶中加入 2.8g (12.0mmol) 3,5-二叔丁基水杨醛, 2.01g (10.0mmol) 苯基-2'-氨基苯基硫醚, 25ml 无水乙醇, 少量冰乙酸, 回流搅拌 2h 后停止反应, 冷却后析出黄绿色固体, 重结晶后得到配体 L4, 1.3g (44.4%).



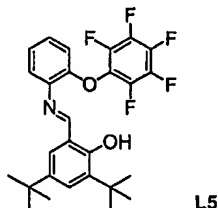
L4

元素分析: 实测 (计算值): C: 77.70 (77.65), H: 7.50 (7.48), N: 3.38 (3.35);

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.3 (s, O-H), 8.6 (s, CH=N), 7.45-7.11 (m, Aryl-H), 1.47 (s, t-Bu-H), 1.32 (s, t-Bu-H)。

#### 实施例 5 配体 L5 的合成

向反应瓶中加入 2.8g (12.0mmol) 3,5-二叔丁基水杨醛, 2.75g (10.0mmol) 全氟代苯基-2'-氨基苯基醚, 25ml 无水乙醇, 少量冰乙酸, 回流搅拌至原料反应完全后停止反应, 冷却后析出固体, 重结晶后得到配体 L5, 3.5g (71%)。

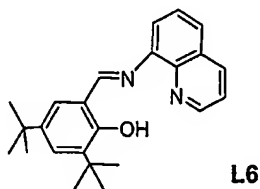


元素分析: 实测 (计算值): C: 65.70(65.98), H: 5.40(5.33), N: 3.01(2.85);

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.1 (s, O-H), 8.7 (s, CH=N), 7.4-7.1 (m, Aryl-H), 1.4 (s, t-Bu-H), 1.3 (s, t-Bu-H)。

#### 实施例 6 配体 L6 的合成

向反应瓶中加入 3.4g (14.0mmol) 3,5-二叔丁基水杨醛, 2.3g (16.0mmol) 8-氨基喹啉, 100ml 无水乙醇, 少量冰乙酸, 回流搅拌 24h 后停止反应, 柱层析分离后得到配体 L6, 2.31g (64%)。

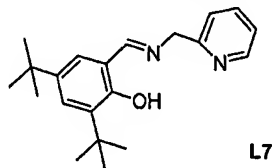


元素分析: 实测 (计算): C: 80.25 (79.96), H: 7.88 (7.83), N: 7.75 (7.77);

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ ): 14.0 (s, O-H), 8.9 (s, CH=N), 9.0 (d, pyridine-2), 8.2(d, pyridine-4), 7.6(t, pyridine-3), 7.7-7.4(m, Aryl-H), 1.5 (s, t-Bu-H), 1.4(s, t-Bu-H)。

#### 实施例 7 配体 L7 的合成

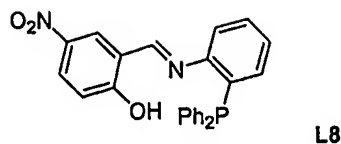
向反应瓶中加入 2.0g (8.5mmol) 3, 5-二叔丁基水杨醛, 0.92g (8.5mmol) 2-氨基甲基吡啶, 25ml 二氯甲烷, 适量硫酸镁室温搅拌 20h 后停止反应, 过滤, 除去硫酸镁, 除去溶剂, 粗产物柱层析, 得到配体 L7, 1.21g (44.4%)。



元素分析: 实测(计算值): C: 77.70 (77.57), H: 8.85 (8.98), N: 8.59 (8.60);  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.6 (s, O-H), 8.6 (m, 2H), 7.69-7.14 (m, Aryl-H), 4.93 (s, -CH<sub>2</sub>-), 1.45 (s, t-Bu-H), 1.32 (s, t-Bu-H)。

#### 实施例 8 配体 L8 的合成

按照与配体 L1 相似的合成方法由 2-羟基 5-硝基苯甲醛与邻氨基苯基二苯基膦反应得到配体 L8。

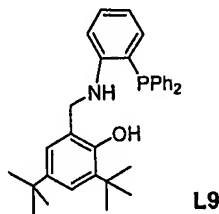


元素分析: 实测 (计算) C: 70.77 (70.42), H: 4.50 (4.49), N: 6.45 (6.57);

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.0 (s,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 7.7-6.6 (m, Aryl-H).

#### 实施例 9 配体 L9 的合成

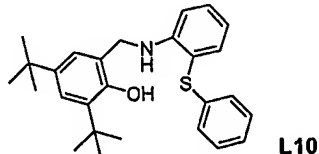
在氮气保护下向 0.98g (2.0mmol) 配体 L1 的 10ml 甲醇溶液中缓慢的加入 0.14g (4.0mmol) 硼氢化钠的 5ml 甲醇悬浮液, 继续搅拌 30 分钟后, 反应液用冰水萃灭。柱层析提纯得到 L9, 940mg (94.8%)。



元素分析: 实测 (计算): C: 79.87 (79.97), H: 7.89 (7.73), N: 2.81 (2.82);

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ ): 7.74-6.78 (m, 16H), 4.15 (s, 2H), 1.40 (s, t-Bu-H), 1.38 (s, 9H, 9H)。

按照与 L9 相似的方法, 上述含亚胺的配体均可以还原或烷基化, 得到相应的胺, 例如 L10。

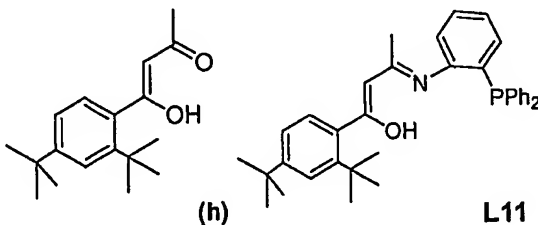


元素分析: 实测 (计算值): C: 77.68 (77.28), H: 7.85 (7.93), N: 3.03 (3.34);

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.6-7.0 (m, Aryl-H), 5.1 (br s), 4.33 (s,  $\text{CH}_2$ ), 1.33 (s, t-Bu-H), 1.31 (s, t-Bu-H)。

#### 实施例 10 配体 L11 的合成

反应瓶中, 加入 15ml 乙醇, 2.77g (10.0mmol) (邻-氨基苯基) 二苯基膦和 3.29g (12.0mmol) 化合物(h), 体系中加入分子筛及少量乙酸, 加热回流 3h, 除去溶剂, 硅胶柱分离得到配体 L11, 2.72g (51%)。

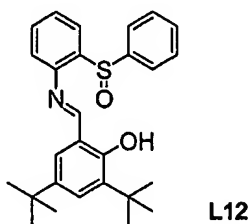


元素分析: 实测 (计算): C: 81.00 (81.02), H: 7.43 (7.55), N: 2.51 (2.62);

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ ): 7.6-6.9 (m, 17H), 5.36 (s, 1H), 2.10 (s, 3H), 1.44 (s, t-Bu-H), 1.38 (s, 9H, 9H)。

#### 实施例 11 配体 L12 的合成

0-5°C 条件下, 将 650mg (0.31mmol) m-CBPA 的 5ml 二氯甲烷溶液滴加至 125mg (0.3mmol) L4 的 10ml 二氯甲烷溶液中, 滴加完毕, 保持 0-5°C 条件下继续搅拌 1h, 柱层析分离得到配体 L12, 730mg (57.3%)。

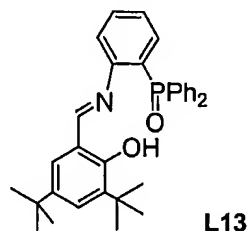


元素分析: 实测 (计算值) C: 74.77(74.79), H: 7.20(7.21), N: 3.33 (3.23);

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz CDCl<sub>3</sub>): 11.6 (s, O-H), 8.2 (s, CH=N), 8.0-7.0 (m, Aryl-H), 1.35 (s, t-Bu-H), 1.28 (s, t-Bu-H)。

#### 实施例 12 配体 L13 的合成

邻氨基苯基二苯基膦的苯溶液在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) 的作用下, 可以定量的得到邻氨基苯基二苯基氧膦。按照与配体 L1 相似的合成方法, 柱层析分离后得到配体 L13 560mg (64%)。

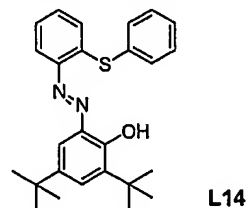


元素分析: 实测 (计算): C: 77.87 (77.77), H: 7.14 (7.12), N: 2.71 (2.75)。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz CDCl<sub>3</sub>): 11.7 (s, O-H), 8.2 (s, CH=N), 7.75-7.0 (m, Aryl-H), 1.33 (s, t-Bu-H), 1.28 (s, t-Bu-H)。

#### 实施例 13 配体 L14 的合成

100ml 反应瓶中, 加入 2.01g (10.0mmol) 苯基-2'-氨基苯基硫醚, 浓盐酸 5ml 和 10ml 水, 剧烈搅拌。保持 0°C 下, 边搅拌边缓慢将 0.76g (11.0mmol) 亚硝酸钠的 2.5ml 水溶液加入上述体系中, 保持 0°C 下搅拌 2h, 得到重氮盐。另一个反应瓶中, 加入 2.17g (10.5mmol) 2, 4-二叔丁基苯酚, 0.4g 氢氧化钠的 5ml 水溶液, 向其中缓慢加入 2.65g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的 10ml 水溶液, 保持 0°C 下, 将上述所得重氮盐滴加到此负离子溶液中, 继续在 0°C 下搅拌 3h, 将体系升至室温, 过滤, 固体重结晶后得到配体 L14, 3.1g (75%)。



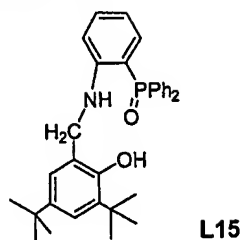
元素分析: 实测 (计算): C: 74.70 (74.60), H: 7.11 (7.22), N: 6.56 (6.69);

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz CDCl<sub>3</sub>): δ 13.3 (s, OH), 7.8-7.1 (m, Aryl-H), 1.4 (s, t-Bu-H), 1.3 (s, t-Bu-H)。

#### 实施例 14 配体 L15 的合成

向配体 6.2g (12.5mmol) L9 的二氯甲烷溶液中滴入 20ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%), 剧烈搅拌 4h

后，分液，有机相除去溶剂定量得到配体 **L15**。

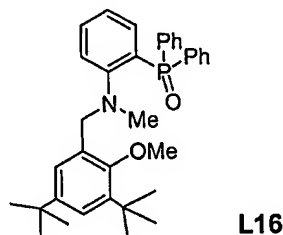


元素分析：实测（计算值）C：77.48 (77.47)，H：7.29 (7.49)，N：3.03 (2.74)；

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ )： $\delta$  7.7-6.7 (m, Aryl-H)，4.3 (d,  $\text{CH}_2\text{N}$ )，1.28 (s, t-Bu-H)。

#### 实施例 15 配体 **L16** 的合成

-78°C 条件下，将 4.0 mmol NaH 与配体 1.018g (2.0mmol) **L15** 混合，加入 30ml THF，使逐渐恢复至室温，继续搅拌 2h，加入 0.23ml (4.0mmol)  $\text{CH}_3\text{I}$ ，继续搅拌 2h，停止反应，加入去离子水，以二氯甲烷萃取，有机相以无水  $\text{NaSO}_4$  干燥，除去溶剂，柱层析分离后定量得到配体 **L16**。

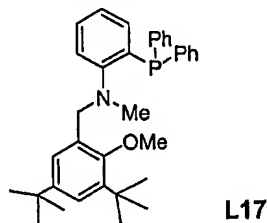


元素分析：实测（计算值）：C：77.75 (77.89)，H：7.88 (7.84)，N：2.69 (2.60)；

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ )： $\delta$  7.7-6.9 (m, Aryl-H)，4.3 (s,  $\text{CH}_2$ )，3.6 (s, OMe)，2.2 (s, NMe)，1.3 (s, t-Bu-H)，1.2 (s, t-Bu-H)。

#### 实施例 16 配体 **L17** 的合成

0°C 下，向配体 537mg (1.0mmol) **L16** 的 25ml 甲苯溶剂中加入 0.5ml (5.0mmol)  $\text{HSiCl}_3$ ，回流搅拌过夜，停止反应，使冷却至室温，加入 40ml 乙醚，向体系中加入饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液 15ml，过滤除去不溶物，除去溶剂，柱层析分离，得到配体 **L17**。

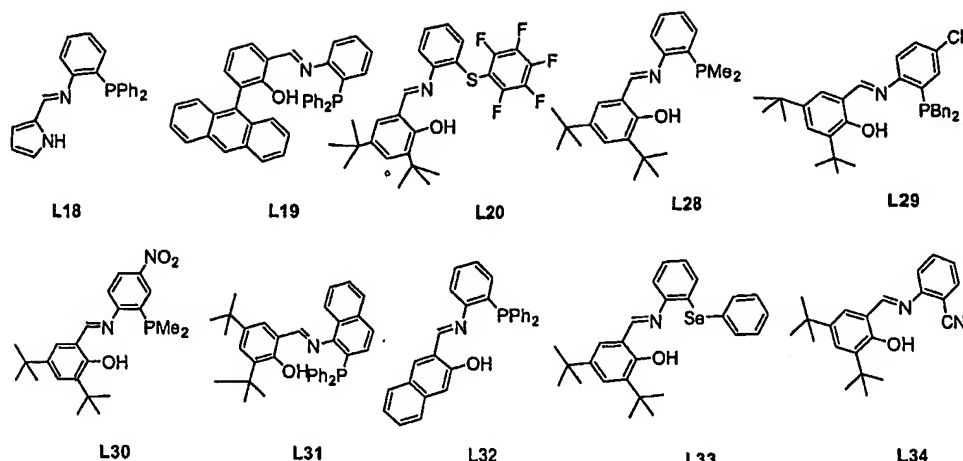


元素分析：实测（计算）：C：80.41 (80.27)，H：8.15 (8.08)，N：2.51 (2.67)；

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ )： $\delta$  7.5-6.8 (m, Aryl-H)，4.2 (s,  $\text{CH}_2$ )，3.7 (s, OMe)，2.5 (s, NMe)，1.5 (s, t-Bu-H)，1.2 (s, t-Bu-H)。

#### 实施例 17

按照与配体 **L1** 相似的合成方法得到配体 **L18**，**L19**，**L20**，**L28**，**L29**，**L30**，**L31**，**L32**，**L33**，**L34**。



上述配体的部分分析数据: (元素分析, 实测 (计算);  $^1\text{H}$  NMR, 300 MHz  $\text{CDCl}_3$ )

**L18:** C: 77.84 (77.95), H: 5.31 (5.40), N: 7.66 (7.90);

8.1 (s, CH=N), 7.4-6.2 (m, Aryl-H), 1.9 (broad s, N-H)。

**L19:** C: 83.75 (84.00), H: 5.38 (5.06), N: 2.87 (2.51);

13.5 (s, OH), 8.4 (s, CH=N), 8.9-7.0 (m, Aryl-H)。

**L20:** C: 63.91 (63.89), H: 5.13 (5.16), N: 2.73 (2.76);

13.9 (s, OH), 8.3 (s, CH=N), 8.8-7.0 (m, Aryl-H), 1.5 (s, t-Bu-H), 1.3 (s, t-Bu-H)。

**L28:** 8.3 (s, CH=N), 7.6-6.9 (m, Aryl-H), 1.4 (s, t-Bu-H), 1.3 (PMe)。

**L29:** 8.3 (s, CH=N), 7.5-6.9 (m, Aryl-H), 3.0 (s,  $\text{CH}_2$ ), 1.4 (s, t-Bu-H), 1.3 (s, t-Bu-H)。

**L30:** 8.4 (s, CH=N), 8.3-7.1 (m, Aryl-H), 1.4 (s, t-Bu-H), 1.3 (s, Me)。

**L31:** 8.4 (s, CH=N), 7.9-6.6 (m, Aryl-H), 1.31 (s, t-Bu-H), 1.29 (s, t-Bu-H)。

**L32:** 9.3 (s, CH=N), 8.0-6.9 (m, Aryl-H)。

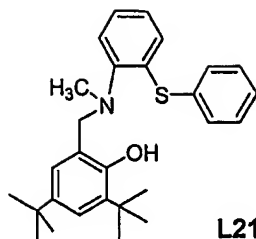
**L33:** 13.2 (s, OH), 8.6 (s, CH=N), 7.6-7.1 (m, Aryl-H), 1.5 (s, t-Bu-H), 1.35 (s, t-Bu-H)。

**L34:** C: 78.85 (79.00), H: 7.85 (7.84), N: 8.33 (8.38)。

#### 实施例 18 配体 L21 的合成

-78°C 下, 将配体 L10 490mg (1.0mmol) 的 5ml THF 溶液滴加到 1mmol NaH 的 5ml THF 中, 缓慢升至室温, 继续搅拌 2h, 将 1.0mmol  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  的 5ml THF 溶液缓慢滴加到上述负离子溶液中, 滴加完毕, 回流 2h, 停止反应。-78°C 下, 将上述溶液滴加到 1mmol NaH 的 5ml THF 中, 缓慢升至室温, 继续搅拌 1h, 将 142mg (1mmol)  $\text{CH}_3\text{I}$  缓慢滴加到上述负离子溶液中, 滴加完毕, 回流过夜, 停止反应。使恢复至室温, 向上述溶液中加入 HI (44%) 水溶液, 回流搅拌 12h, 停止反应。柱层析分离得到配体 L21。



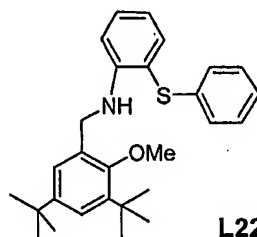


元素分析: 实测 (计算) C: 80.25 (80.13), H: 7.88 (7.91), N: 2.75 (2.73)。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.7-6.8 (m, Aryl-H), 4.0 (s, 2H), 2.5 (s, 3H), 1.4 (s, t-Bu-H), 1.3 (s, 9H, 9H)。

#### 实施例 19 配体 L22 的合成

-78°C 下, 将配体 L10 838mg (2.0mmol) 的 10ml 四氢呋喃溶液滴加至 NaH 88mg (2.0mmol) 的 5ml 四氢呋喃中, 使逐渐恢复至室温继续搅拌 1h, 将  $\text{CH}_3\text{I}$  缓慢滴加至上述反应体系中, 回流过夜, 停止反应, 过滤除去沉淀后, 加入无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥后除去溶剂, 加入少量石油醚, 得到配体 L22 (72%)。



元素分析: 实测 (计算) C: 77.25 (77.55), H: 8.18 (8.14), N: 3.35 (3.23);

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.5-6.7 (m, Aryl-H), 5.3 (br s, NH), 4.34 (s, 2H), 3.7 (s, 3H), 1.4 (s, t-Bu-H), 1.2 (s, t-Bu-H)。

#### 实施例 20 配体 L27 的合成

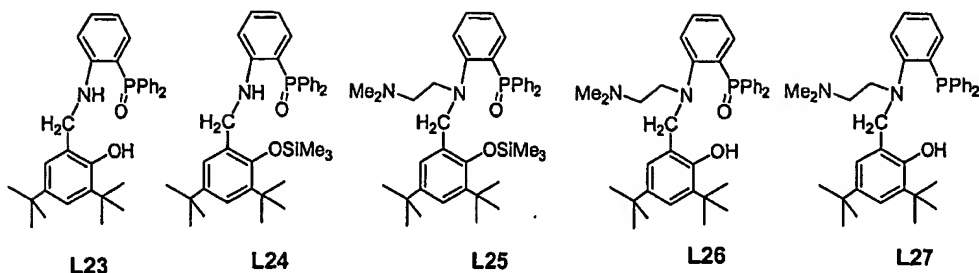
向配体 L9 6.2g (12.5mmol) 的二氯甲烷溶液中滴入 20ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%), 剧烈搅拌 4h 后, 分液, 有机相除去溶剂定量得到配体 L23。

-78°C 下, 将配体 L23 509mg (1.0mmol) 的 15ml THF 溶液滴加到 1mmol NaH 的 5ml THF 中, 缓慢升至室温, 继续搅拌 2h, 将 0.33ml (2.5mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  的 15ml THF 溶液缓慢滴加到上述负离子溶液中, 滴加完毕, 回流 2h, 停止反应。柱层析分离得到配体 L24, 350mg(60%)。

-78°C 下, 将配体 L24 583mg (1.0mmol) 的 15ml THF 溶液滴加到 1mmol NaH 的 5ml THF 中, 缓慢升至室温, 继续搅拌 2h, 将 144mg (1.0mmol)  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{HCl}$  的 25ml THF 溶液缓慢滴加到上述负离子溶液中, 滴加完毕, 回流 2h, 停止反应。柱层析分离得到配体 L25。

向配体 L25 292mg (0.5mmol) 的 10ml THF 溶液中加入 HI (44%) 水溶液, 回流搅拌 12h, 停止反应。柱层析分离得到配体 L26。

按照与 L17 相似的合成方法得到 L27。

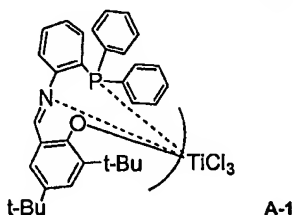


L27 元素分析: 实测 (计算) C: 78.35 (78.41), H: 8.37 (8.36), N: 5.06 (4.94);

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ ): 7.7-6.7 (m, Ary-H), 3.9 (s, 2H), 2.6 (t, 2H), 2.2 (t, 2H), 1.9 (s, 3H), 1.4 (s, 9H, 9H), 1.3 (s, 9H, 9H).

#### 实施例 21 配合物 A-1 的合成

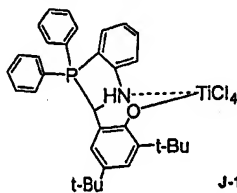
0°C下将 740.5mg (1.5mmol) 配体 L1 的 10ml 四氢呋喃溶液滴加入 60mg (1.5mmol) KH 的 10ml 四氢呋喃中, 继续于室温下搅拌 1h, 真空除溶剂, 加入 30ml 甲苯, 室温下将  $\text{TiCl}_4$  0.20ml (0.18mmol) 的 10ml 甲苯溶液滴加至此负离子溶液中, 滴加完毕, 继续于室温下搅拌 3h. 真空除去溶剂, 加 40ml 二氯甲烷使溶解、离心, 上清液真空除去溶剂即得到橙红色粗产品, 以己烷、甲苯/己烷洗, 得到橙红色固体 760mg (78.3%).



元素分析: 实测 (计算) C: 60.36 (61.27), H: 6.01 (5.45), N: 2.01 (2.16).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.2 (s, CH=N), 7.8-7.0 (m, Aryl-H), 1.51 (s, t-Bu-H), 1.34 (s, t-Bu-H);

配合物 A-1 在干燥的盐酸气体的作用下会发生异构化, 生成配合物 J-1:



配合物 J-1 的 X 衍射 (X-ray) 结果如表 1 和附图中图 1 所示。

表 1 键长和键角

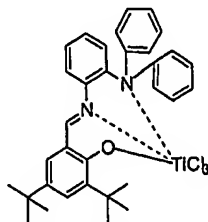
Ti-O	1.798(4)	N-C(6)	1.447(7)
Ti-Cl(1)	2.2583(19)	N-C(7)	1.522(6)
Ti-Cl(4)	2.279(2)	Cl(1)-Ti-Cl(4)	98.46(8)
Ti-Cl(2)	2.3720(18)	Cl(1)-Ti-Cl(2)	94.45(7)
Ti-Cl(3)	2.4119(19)	Cl(4)-Ti-Cl(2)	91.07(7)

元素分析: 实测 (计算) C: 58.31 (58.01), H: 5.28 (5.31), N: 2.02 (2.05)。

X-ray: 见附图

#### 实施例 22 配合物 A-2 的合成

-78℃下将 476mg (1.0mmol) 配体 L2 的 15ml 四氢呋喃溶液滴加入 43mg (1.1mmol) KH 的 15ml 四氢呋喃中, 继续于室温下搅拌 3h。真空除溶剂, 加入 40ml 甲苯, 50℃下将此负离子溶液滴加至  $\text{TiCl}_4$  0.11ml(1.0mmol)的 40ml 甲苯溶液中, 滴加完毕, 继续于 50℃下搅拌 3h。离心, 上清液除去溶剂即得到粗产品, 以二氯甲烷/己烷重结晶得到配合物 A-2, 380mg(60%)。

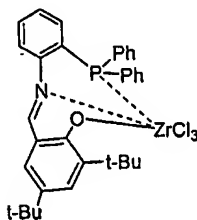


A-2

元素分析: 实测 (计算) C: 62.05 (62.93), H: 5.03 (5.60), N: 7.25 (7.60);  
 $^1\text{H}$  NMR (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.3 (s, CH=N), 7.7-6.9 (m, Aryl-H), 1.6 (s, t-Bu-H), 1.3 (s, t-Bu-H);

#### 实施例 23 配合物 B-1 的合成

0℃下, 将 300mg (0.6mmol) 配体 L1 的 10ml 四氢呋喃溶液滴加入 0.6mmol NaH 的 10ml 四氢呋喃中, 继续于室温下搅拌 1h, 0℃下将此负离子溶液转移至 261.7mg (0.6mmol)  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  的 15ml 四氢呋喃中, 滴加完毕, 保持 0℃ 0.5h, 回流 7h, 真空除溶剂, 加 20ml 二氯甲烷使溶解、离心, 冷冻, 得到淡黄色粗产品, 以二氯甲烷/己烷重结晶, 得到 B-1, 97.8mg (23.6%)。



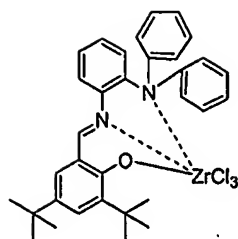
B-1

元素分析: 实测 (计算) C: 56.91 (57.43), H: 5.24 (5.11), N: 2.23 (2.03), Cl: 15.62 (15.41)。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.3 (s, CH=N), 7.8-7.0 (m, Aryl-H), 1.5 (s, t-Bu-H), 1.3 (s, t-Bu-H);

#### 实施例 24 配合物 B-2 的合成

-78℃下将 476mg (1.0mmol) 配体 L2 的 50ml 四氢呋喃溶液滴加入 43mg (1.1mmol) KH 的 15ml 四氢呋喃中, 继续于室温下搅拌 3h。50℃下将此负离子溶液滴加至  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  (1.0mmol) 的 15ml THF 中, 滴加完毕, 继续回流搅拌过夜。真空除溶剂, 加入二氯甲烷 20ml 使完全溶解, 离心, 上清液浓缩, 加入少量己烷, 冷冻得到粗产品, 以二氯甲烷/己烷重结晶得到配合物 B-2, 215 mg (32%)。



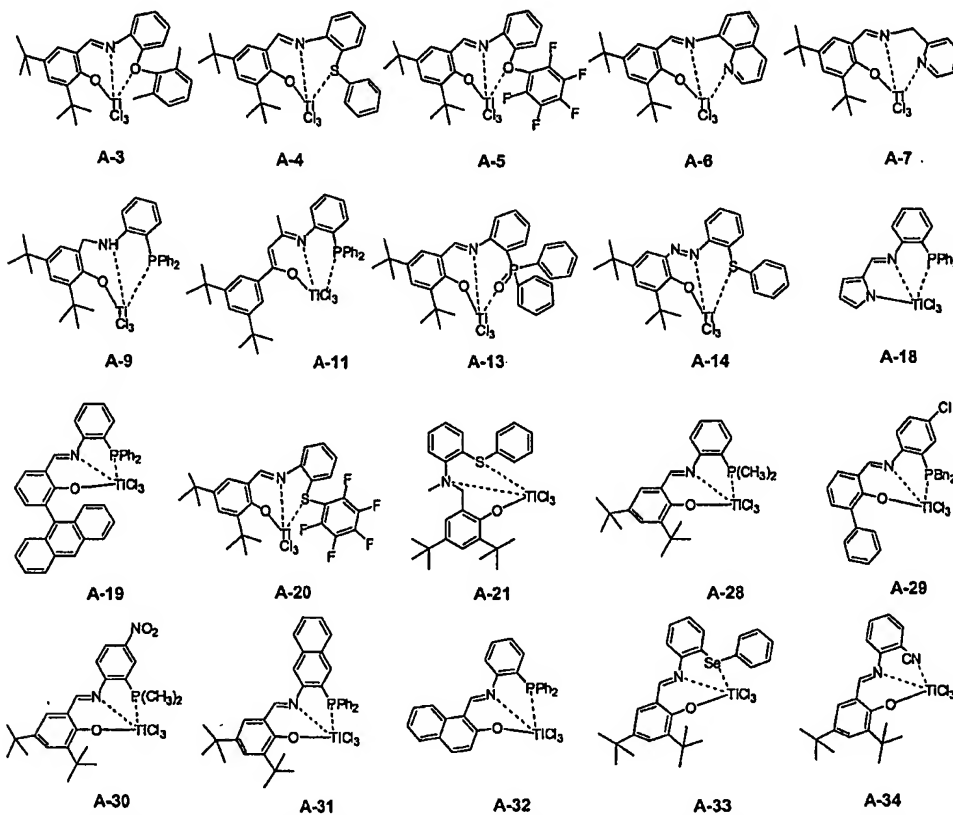
B-2

元素分析: 实测 (计算) C: 57.91 (58.87), H: 5.04 (5.24), N: 4.23 (4.16), Cl: 15.31 (15.80)。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.4 (s, CH=N), 8.0-6.9 (m, Aryl-H), 1.6 (s, t-Bu-H), 1.3 (s, t-Bu-H)。

### 实施例 25

用与配合物 A-1 相似的实验方法得到其它配合物 A-3; A-4; A-5; A-6; A-7; A-9; A-11; A-13; A-14; A-18; A-19; A-20; A-21; A-28; A-29; A-30; A-31; A-32; A-33; A-34。



部分分析数据如下: (元素分析: 实测 (计算);  $^1\text{H}$  NMR, 300 MHz  $\text{CDCl}_3$ )

#### A-3

C: 59.04 (59.76), H: 5.58 (5.88), N: 2.26 (2.40);

$\delta$  8.8 (s, CH=N), 7.7-6.6 (m, Aryl-H), 2.5 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.5, 1.4 (s, s, t-Bu-H)。

#### A-4

C: 57.04 (56.81), H: 5.11 (5.30), N: 2.13 (2.45);

8.9 (s, CH=N), 7.7-7.2 (m, Aryl-H), 1.5, 1.3 (s, s, t-Bu-H)。

**A-5**

C: 50.04 (50.30), H: 4.01 (3.91), N: 2.32 (2.17);

δ 8.4 (s, CH=N), 7.4-7.0 (m, Aryl-H), 1.5,1.4 (s,s, t-Bu-H).

**A-6**

C: 56.74 (56.11), H: 5.48 (5.30), N: 5.26 (5.45);

δ 9.0 (s, CH=N), 9.6 (d, pyridine-1H), 8.5 (d, pyridine-1H), 8.0 (q, Aryl-2H), 7.7 (m, Aryl-3H), 7.5 (d, Aryl-1H), 1.5,1.3 (s,s, t-Bu-H).

**A-7**

C: 52.61 (52.80), H: 5.68 (5.70), N: 5.77 (5.86);

δ 9.4 (s, CH=N), 8.4-7.1 (m, Aryl-H), 5.4 (s, CH<sub>2</sub>), 1.56,1.32 (s,s, t-Bu-H).

**A-9**

C: 61.32 (61.09), H: 5.78 (5.75), N: 7.44 (7.38);

δ 7.7-7.1 (m, Aryl-H), 4.7 (d, CH<sub>2</sub>), 1.3 (d,d, t-Bu-H).

**A-11**

C: 62.33 (62.95), H: 5.60 (5.72), N: 2.41 (2.04), Cl: 15.83 (15.48).

**A-13**

C: 59.77 (59.80), H: 5.20 (5.32), N: 2.43 (2.11);

δ 8.4 (s, CH=N), 8.0-7.1 (m, Aryl-H), 1.6,1.3 (d,d, t-Bu-H).

**A-14**

C: 60.98 (59.33), H: 5.39 (5.29), N: 4.55 (4.32), Cl: 16.76 (16.42);

7.5-7.1 (m, Aryl-H), 1.4,1.3 (s,s, t-Bu-H).

**A-18**

C: 54.99 (54.42), H: 3.77 (3.57), N: 5.32 (5.52);

δ 8.0 (s, CH=N), 7.4-6.1 (m, Aryl-H).

**A-19**

δ 8.2 (s, CH=N), 8.8-6.9 (m, Aryl-H).

**A-20**

C: 48.79 (49.08), H: 3.72 (3.81), N: 2.39 (2.12);

δ 8.9 (s, CH=N), 7.5-6.8 (m, Aryl-H), 1.5 (s, t-Bu-H), 1.3 (s, t-Bu-H).

**A-21**

Ti: 8.39 (8.16);

7.6-6.8 (m, Aryl-H), 3.9 (s, CH<sub>2</sub>), 2.4 (s, CH<sub>3</sub>), 1.4,1.3 (s,s, t-Bu).

**A-28**

Ti: 8.99 (9.16);

δ 8.4 (s, CH=N), 7.5-6.8 (m, Aryl-H), 1.4,1.3 (t-Bu, Me).

**A-29**

Ti: 7.31 (7.11);

δ 8.7 (s, CH=N), 7.6-6.8 (m, Aryl-H), 2.8 (s, CH<sub>2</sub>).

**A-30**

Ti: 8.20 (8.43);

 $\delta$  8.4 (s, CH=N), 8.0-6.9 (m, Aryl-H), 1.5 (s, t-Bu-H), 1.3 (s, Me)。**A-31**

Ti: 7.01 (6.87);

 $\delta$  8.4 (s, CH=N), 7.9-7.1 (m, Aryl-H), 1.4 (s, t-Bu-H), 1.3 (t-Bu)。**A-32**

Ti: 8.07 (8.19);

 $\delta$  8.4 (s, CH=N), 7.9-6.9 (m, Aryl-H)。**A-33**

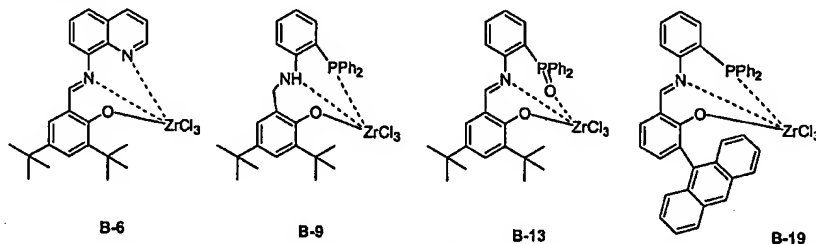
Ti: 7.78 (7.75);

 $\delta$  8.8 (s, CH=N), 7.7-7.2 (m, Aryl-H), 1.5 (s, t-Bu-H), 1.35 (s, t-Bu-H)。**A-34**

Ti: 8.91 (9.82);

 $\delta$  8.3 (s, CH=N), 7.7-6.9 (m, Aryl-H), 1.5 (s, t-Bu-H), 1.3 (s, t-Bu)。**实施例 26**

用与配合物 **B-1** 相似的实验方法得到其它配合物 **B-6** (35%); **B-9** (52%); **B-13** (38%); **B-19** (23%)。



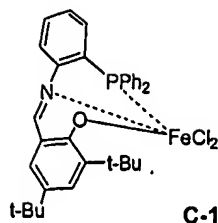
部分分析数据如下: (元素分析: 实测 (计算);  $^1\text{H}$  NMR, 300 MHz  $\text{CDCl}_3$ )

**B-6** $\delta$  9.1 (s, CH=N), 9.6 (d, pyridine-1H), 8.6 (d, pyridine-1H), 7.9-7.3 (m, Aryl-H)。**B-9**

C: 58.01 (57.26), H: 5.78 (5.39), N: 1.77 (2.02);

 $\delta$  7.8-6.6 (m, Aryl-H), 1.2 (s, t-Bu-H)。**B-13** $\delta$  8.4 (s, CH=N), 8.1-7.0 (m, Aryl-H), 1.5 (d, t-Bu-H), 1.3 (d, t-Bu-H)。**B-19** $\delta$  8.1 (s, CH=N), 8.6-6.5 (m, Aryl-H)。**实施例 27 配合物 C-1 的合成**

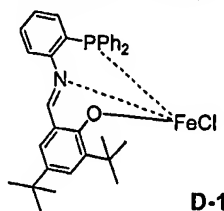
0℃下, 将 300mg (0.6mmol) 配体 L1 的 10ml 四氢呋喃溶液滴加入 0.6mmol NaH 的 10ml 四氢呋喃中, 继续于室温下搅拌 1h, 真空除去溶剂, 加入乙腈 25ml, 0℃下, 将此负离子溶液加至 97mg (0.6mmol)  $\text{FeCl}_3$  的乙腈溶液中, 于室温下搅拌过夜, 加热至 80℃下继续搅拌 1h, 使逐渐冷却, 过滤后, 真空浓缩溶剂, 得到 **C-1**, 296mg (79.6%)。



元素分析: 实测(计算) C: 70.80 (71.48), H: 7.46 (7.45), N: 5.49 (5.75)。

#### 实施例 28 配合物 D-1 的合成

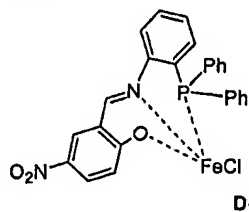
0℃下, 将 300mg (0.6mmol) 配体 L1 的 10ml 四氢呋喃溶液滴加入 0.6mmol NaH 的 10ml 四氢呋喃中, 继续于室温下搅拌 1h 后将此负离子溶液加至 76mg (0.6mmol) FeCl<sub>2</sub> 的 10ml 四氢呋喃中, 于室温下搅拌 40h, 真空除溶剂, 加入 20ml 二氯甲烷使溶解, 过滤后得到绿色清液, 浓缩后得到 D-1, 135mg (38.5%)。



元素分析: 实测 (计算) C: 66.80 (67.08), H: 6.46 (6.04), N: 2.49 (2.40), Cl: 6.55 (6.07)。

#### 实施例 29 配合物 D-8 的合成

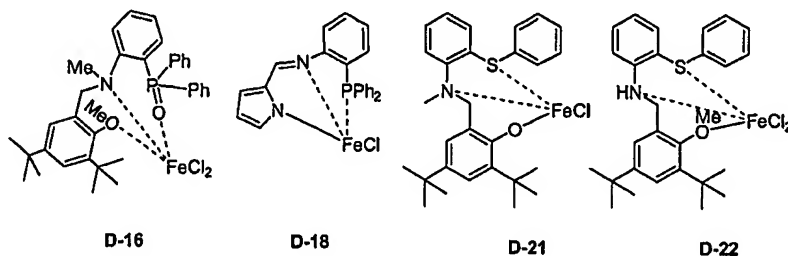
-78℃下, 将配体 L8 159mg (0.37mmol) 的 15ml THF 溶液加入 KH 15mg (0.37mmol) 的 5ml THF 中, 逐渐恢复至室温, 搅拌 1h, -78℃, 向上述负离子溶液中加入无水 FeCl<sub>2</sub>, 继续搅拌过夜, 加入无水乙醚 40ml, 离心, 上清液除去溶剂, 粗产品以二氯甲烷/己烷重结晶, 得到配合物 D-8, 208mg (68%)。



元素分析: 实测 (计算): C: 57.48 (58.11), H: 3.39 (3.51), N: 5.41 (5.42), Fe: 10.46 (10.81)。

#### 实施例 30

按照与上述同样的方法合成配合物 D-16 (83%), D-18 (57%), D-21 (69%), D-22 (80%)。



部分分析数据如下:

**D-16**

Fe: 8.44 ( 8.38 );

FID-MS( $M^+$ ): 666。

**D-18**

Fe: 12.41 ( 12.56 );

FID-MS( $M^+$ ): 444。

**D-21**

Fe: 9.98 ( 10.66 );

FID-MS( $M^+$ ): 523。

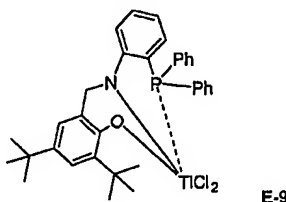
**D-22**

Fe: 9.41 ( 9.97 );

FID-MS( $M^+$ ): 560。

**实施例 31 配合物 E-9 的合成**

-78°C 下, 向配体 L9 200mg (0.4mmol) 的 7ml THF 溶液加入 n-BuLi (1.6M 己烷溶液) 0.5ml (0.8mmol), 滴加完毕, 逐渐恢复至室温, 搅拌 1h, 真空除溶剂, 加入 15ml 甲苯, 将上述负离子溶液滴加至  $TiCl_4$  的 20ml 甲苯溶液中, 继续保持 30-40°C 搅拌 3h, 室温搅拌过夜, 离心, 上清液浓缩, 冷冻, 得到粗产品, 甲苯重结晶, 得到配合物 E-9, 169mg (69%)。



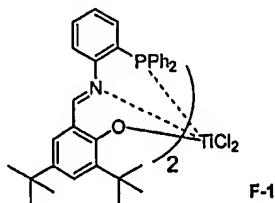
FID-MS( $M^+$ ): 611。

元素分析: 实测 (计算): C: 64.21 (64.72), H: 5.88 (5.93), N: 2.17 (2.29), Cl: 11.42 (11.58)。

其它此类配合物都用相似的方法合成。

**实施例 32 配合物 F-1 的合成**

100ml Schlenk 瓶中加入 800mg (1.62mmol) 配体 L1 的 20ml 四氢呋喃溶液于 0°C 滴加入 NaH 中, 得到黄色的负离子溶液, 继续于室温下搅拌 1h。室温下将  $TiCl_4$  0.09ml (0.8mmol) 的 5ml 四氢呋喃溶液滴加至此负离子溶液中, 滴加完毕, 继续于室温下搅拌 3h。真空除去溶剂, 加 20ml 二氯甲烷使溶解、离心, 分出上清液, 真空浓缩、冷冻, 得到黄色粗产品, 以甲苯重结晶, 得到橙黄色微晶 550mg (62.3%)。



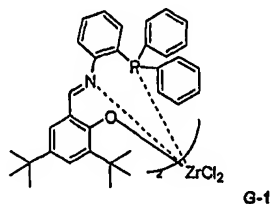


元素分析: 实测 (计算) C: 70.91 (71.81), H: 6.64 (6.39), N: 2.21 (2.54);  
 $^1\text{H}$  NMR (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.1 (s, H=N), 7.6-7.0 (m, Aryl-H), 1.2 (s, t-Bu-H), 1.1 (s, t-Bu-H)。

其它此类配合物都用相似的方法合成。

#### 实施例 33 配合物 G-1 的合成

0℃下, 将 300mg (0.6mmol) 配体 L1 的 10ml 四氢呋喃溶液滴加入 0.6mmol NaH 的 10ml 四氢呋喃中, 继续于室温下搅拌 1h, 0℃下将此负离子溶液转移至 0.3mmol  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  的 3ml 四氢呋喃中, 滴加完毕, 保持 0℃ 0.5h, 回流 5.5h, 真空除溶剂, 加 20ml 二氯甲烷使溶解、离心, 冷冻, 得到淡黄色粗产品, 以二氯甲烷/己烷重结晶, 得到 G-1, 94mg (27.3%)。

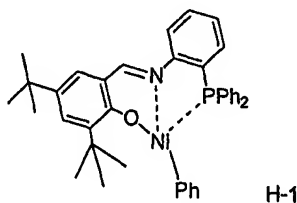


元素分析: 实测 (计算) C: 68.98 (69.09), H: 6.17 (6.15), N: 2.49 (2.44);  
 FID-MS ( $\text{M}^+$ ): 1148

其它此类配合物都用相似的方法合成。

#### 实施例 34 配合物 H-1 的合成

0℃下, 将 591mg (1.2mmol) 配体 L1 的 10ml 四氢呋喃溶液滴加入 1.2mmol NaH 的 10ml 四氢呋喃中, 继续于室温下搅拌 1h, 0℃下, 将 780mg (1.1mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiPhCl}$  的 10ml 四氢呋喃溶液转移到此负离子溶液中, 室温下搅拌过夜, 继续回流 1h, 使逐渐冷却至室温, 过滤, 滤液真空除溶剂, 加入 20ml 己烷使溶解, 过滤, 清液浓缩后得到的 H-1, 325mg (47%)。



元素分析: 实测 (计算) C: 73.80 (74.54), H: 7.46 (7.45), N: 5.49 (5.75)。

其它此类配合物都用相似的方法合成。

#### 实施例 35

-78℃下, 将 200mg 配合物 A-9 的 10ml 四氢呋喃溶液滴加至  $\text{MeMgBr}$  (四倍当量) 的 5ml 乙醚溶液中, 滴加完毕, 使逐渐恢复至室温, 继续搅拌过夜, 真空除溶剂, 加入己烷提取, 过滤, 滤液浓缩后得到 A-9 的三甲基化合物。

分析数据:

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  9.1 (s, H=N), 7.8-6.8 (m, Aryl-H), 1.3 (s, t-Bu-H), 1.1 (s, t-Bu-H), 0.7 (s,  $\text{CH}_3$ )。

其它此类配合物都用相似的方法合成。

#### 实施例 36

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 将催化剂 A-1 (2  $\mu\text{mol}$ )、甲苯 20ml 依次加入经抽烤的 100ml

的圆底烧瓶中，剧烈搅拌，然后置于 50℃油浴中，恒温一定时间，再加入 mMAO(Al/Ti=1500)，反应 0.5 小时后，用含 5%盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后，于 50℃真空干燥至恒重，得聚乙烯 1.80g。催化活性为  $1.8 \times 10^6$  g PE/molTi hr atm。所得聚合物分子量  $M_w = 630,000$ g/mol，分子量分布为 2.13， $T_m$  为 136.1℃。

#### 实施例 37

在 0.1MPa 的乙烯气氛下，将催化剂 A-1 (2  $\mu$  mol)、甲苯 20ml 依次加入经抽烤的 100ml 的圆底烧瓶中，剧烈搅拌，然后置于 50℃油浴中，恒温一定时间，再加入 mMAO(Al/Ti=500)，反应 0.5 小时后，用含 5%盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后，于 50℃真空干燥至恒重，得聚乙烯 1.22g。催化活性为  $1.2 \times 10^6$  g PE/molTi hr atm。所得聚合物分子量  $M_w = 700,000$ g/mol，分子量分布为 2.06， $T_m$  为 134.5℃，结晶度 78%。

#### 实施例 38

在 0.1MPa 的乙烯气氛下，将催化剂 (A-1) (2  $\mu$  mol)、甲苯 20ml 依次加入经抽烤的 100ml 的圆底烧瓶中，剧烈搅拌，然后置于 50℃油浴中，恒温一定时间，再加入 mMAO(Al/Ti=50)，反应 0.5 小时后，用含 5%盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后，于 50℃真空干燥至恒重，得聚乙烯 0.9422g。催化活性为  $0.94 \times 10^6$  g PE/molTi hr atm。所得聚合物分子量  $M_w = 720,000$ g/mol， $T_m$  为 135.8℃，结晶度 80%。

#### 实施例 39

在 2 升的高压釜中，乙烯气氛下，依次加入 600ml 甲苯、4.3ml 15%的 MAO，室温下搅拌 15 分钟，10ml 含 23  $\mu$  mol A-1 的己烷溶液，在剧烈搅拌下，将乙烯压力升至  $6 \times 10^5$  Pa，反应 1 小时后，放空乙烯气体，聚合物经沉淀、过滤、洗涤后，于 50℃真空干燥至恒重，得聚乙烯 31.5g。所得聚合物分子量  $M_w = 1,700,000$ g/mol。

#### 实施例 40

在 0.1MPa 的乙烯气氛下，依次将甲苯 20ml、Et<sub>3</sub>Al (Et<sub>3</sub>Al 与催化剂的摩尔比为 1000) 加入，经抽烤的 100ml 的聚合瓶中，剧烈搅拌，然后置于 40℃油浴中，恒温一定时间，将催化剂 A-1 (2  $\mu$  mol) 加入，反应 10hr 后，用含 5%盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后，于 50℃真空干燥至恒重，得聚乙烯 0.14g。

#### 实施例 41

在 0.1MPa 的乙烯气氛下，将甲苯 20ml、mMAO (Al/Ti=1000) 依次加入经抽烤的 100ml 的圆底烧瓶中，剧烈搅拌，然后置于 50℃油浴中，恒温一定时间，再加入催化剂 F-1 (1.9  $\mu$  mol) 反应 1 小时后，用含 5%盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后，于 50℃真空干燥至恒重，得聚乙烯 0.104g。催化活性为  $5.5 \times 10^4$  g PE/molTi hr atm。所得聚合物分子量  $M_w = 32,000$ g/mol，分子量分布为 2.03。

#### 实施例 42

在 0.1MPa 的乙烯气氛下，将甲苯 20ml、mMAO (Al/Ti=1000) 依次加入经抽烤的 100ml 的圆底烧瓶中，剧烈搅拌，然后置于 50℃油浴中，恒温一定时间，再加入催化剂 B-1 (2.06  $\mu$  mol) 反应 0.5 小时后，用含 5%盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后，于 50℃真空干燥至恒重，得聚乙烯 0.52g。催化活性为  $5.0 \times 10^5$  g PE/molTi hr atm。所得聚合物分子量  $M_w = 530,000$ g/mol，分子量分布为 2.11。

#### 实施例 43

在 0.1MPa 的乙烯气氛下，将甲苯 20ml、mMAO (Al/Ti=300) 依次加入经抽烤的 100ml 的圆底烧瓶中，剧烈搅拌，然后置于 50℃油浴中，恒温一定时间，再加入催化剂 B-7 (1.6  $\mu$  mol) 反应 0.5 小时后，用含 5%盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后，

于 50℃真空干燥至恒重, 得聚乙烯 0.47g。催化活性为  $5.9 \times 10^5$  g PE/molTi hr atm。所得聚合物分子量  $M_w = 670,000$ g/mol, 分子量分布为 2.47。

#### 实施例 44

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 将甲苯 20ml、mMAO (Al/Ti=300) 依次加入经抽烤的 100ml 的圆底烧瓶中, 剧烈搅拌, 然后置于 50℃油浴中, 恒温一定时间, 再加入催化剂 A-7 ( $5.2 \mu\text{mol}$ ) 反应 0.5 小时后, 用含 5%盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于 50℃真空干燥至恒重, 得聚乙烯 0.77g。催化活性为  $3.0 \times 10^5$  g PE/molTi hr atm。所得聚合物分子量  $M_w = 640,000$ g/mol, 分子量分布为 2.45。

#### 实施例 45

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 依次将甲苯 20ml、MMAO (MMAO 与催化剂的摩尔比为 500) 加入, 经抽烤的 100ml 的聚合瓶中, 剧烈搅拌, 然后置于 40℃油浴中, 恒温一定时间, 将催化剂 A-9 ( $2 \mu\text{mol}$ ) 加入, 反应 3 分钟后, 用含 5%盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于 50℃真空干燥至恒重, 得聚乙烯 0.55g。

#### 实施例 46

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 依次将甲苯 15ml、MMAO (MMAO 与催化剂的摩尔比为 500) 加入经抽烤的 100ml 的聚合瓶中, 剧烈搅拌, 然后置于 40℃油浴中, 恒温一定时间, 加入催化剂甲苯溶液 E-9 ( $3 \mu\text{mol}$ ), 反应 3 分钟后, 用含 5%盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于 50℃真空干燥至恒重, 得聚乙烯 0.412g。

#### 实施例 47

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 依次将甲苯 10ml、MMAO (MMAO 与催化剂的摩尔比为 500) 加入经抽烤的 100ml 的聚合瓶中, 剧烈搅拌, 然后置于 40℃油浴中, 恒温一定时间, 加入催化剂 B-9 甲苯溶液 ( $6 \mu\text{mol}$ ), 反应 1hr 后, 用含 5%盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于 50℃真空干燥至恒重, 得聚乙烯 0.064g。

#### 实施例 48

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 依次将甲苯 15ml、MMAO (MMAO 与催化剂的摩尔比为 500) 加入经抽烤的 100ml 的聚合瓶中, 剧烈搅拌, 然后置于 40℃油浴中, 恒温一定时间, 加入催化剂甲苯溶液 A-6 ( $8 \mu\text{mol}$ ), 反应 3.小时后, 用含 5%盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于 50℃真空干燥至恒重, 得聚乙烯 0.37g。

#### 实施例 49

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 依次将甲苯 15ml、MMAO (MMAO 与催化剂的摩尔比为 500) 加入经抽烤的 100ml 的聚合瓶中, 剧烈搅拌, 然后置于 40℃油浴中, 恒温一定时间, 加入催化剂 A-4 甲苯溶液 ( $8 \mu\text{mol}$ ), 反应半小时后, 用含 5%盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于 50℃真空干燥至恒重, 得聚乙烯 0.91g。

#### 实施例 50

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 室温下将甲苯 15ml、MMAO (MMAO 与催化剂的摩尔比为 500) 依次加入经抽烤的 100ml 的聚合瓶中, 剧烈搅拌, 然后置于 50℃油浴中, 恒温一定

时间, 再加入催化剂 A-2 ( $9\ \mu\text{mol}$ ) 反应 3 小时后, 用含 5% 盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于  $50^\circ\text{C}$  真空干燥至恒重, 得聚合物 0.45g。

#### 实施例 51

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 室温下将甲苯 10ml、MMAO (MMAO 与催化剂的摩尔比为 500) 依次加入经抽烤的 100ml 的聚合瓶中, 剧烈搅拌, 然后置于  $50^\circ\text{C}$  油浴中, 恒温一定时间, 再加入催化剂 A-13 ( $30\ \mu\text{mol}$ ) 反应 20 分钟后, 用含 5% 盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于  $50^\circ\text{C}$  真空干燥至恒重, 得聚合物 0.70g。

#### 实施例 52

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 室温下将甲苯 10ml、MMAO (MMAO 与催化剂的摩尔比为 500) 依次加入经抽烤的 100ml 的聚合瓶中, 剧烈搅拌, 然后置于  $50^\circ\text{C}$  油浴中, 恒温一定时间, 再加入催化剂 A-2 ( $3\ \mu\text{mol}$ ) 反应 1 小时后, 用含 5% 盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于  $50^\circ\text{C}$  真空干燥至恒重, 得聚合物 0.34g。

#### 实施例 53

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 室温下将甲苯 10ml、MMAO (MMAO 与催化剂的摩尔比为 500) 依次加入经抽烤的 100ml 的聚合瓶中, 剧烈搅拌, 然后置于  $50^\circ\text{C}$  油浴中, 恒温一定时间, 再加入催化剂 B-2 ( $5\ \mu\text{mol}$ ) 反应 1 小时后, 用含 5% 盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于  $50^\circ\text{C}$  真空干燥至恒重, 得聚合物 0.4g。

#### 实施例 54

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 依次将甲苯 15ml、MMAO (MMAO 与催化剂的摩尔比为 500) 加入, 经抽烤的 100ml 的聚合瓶中, 剧烈搅拌, 然后置于  $40^\circ\text{C}$  油浴中, 恒温一定时间, 加入催化剂 A-4 甲苯溶液 ( $10.5\ \mu\text{mol}$ ), 反应 73 分钟后, 用含 5% 盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于  $50^\circ\text{C}$  真空干燥至恒重, 得聚乙烯 1.37g, 其中己烯含量为 11%。

#### 实施例 55

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 将甲苯 20ml、MMAO ( $\text{Al/Ti}=1000$ ) 依次加入经抽烤的 100ml 的圆底烧瓶中, 剧烈搅拌, 然后置于  $0^\circ\text{C}$  冰浴中, 恒温一定时间, 再加入催化剂 C-1 ( $13\ \mu\text{mol}$ ) 反应 1 小时后, 用含 5% 盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于  $50^\circ\text{C}$  真空干燥至恒重, 得聚乙烯 0.0051g。催化活性为  $3.9 \times 10^2\ \text{g PE/molTi hr atm}$ 。所得聚合物分子量  $M_w=21,000\text{g/mol}$ , 分子量分布为 2.21。

#### 实施例 56

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 室温下将甲苯 20ml、MMAO (MMAO 与催化剂的摩尔比为 1000) 依次加入经抽烤的 100ml 的聚合瓶中, 剧烈搅拌, 再加入催化剂 C-8 ( $16\ \mu\text{mol}$ ) 反应 1 小时后, 用含 5% 盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于  $50^\circ\text{C}$  真空干燥至恒重, 得乙烯齐聚物 0.7g。

#### 实施例 57

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 室温下将甲苯 20ml、MMAO (MMAO 与催化剂的摩尔比为 1000) 依次加入经抽烤的 100ml 的聚合瓶中, 剧烈搅拌, 再加入催化剂 C-18 ( $22\ \mu\text{mol}$ ) 反应 3 小时后, 用含 5% 盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于  $50^\circ\text{C}$  真空干燥至恒重, 得聚合物 0.003g。

#### 实施例 58

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 室温下将甲苯 20ml、MMAO (MMAO 与催化剂的摩尔比为 1000) 依次加入经抽烤的 100ml 的聚合瓶中, 剧烈搅拌, 再加入催化剂 C-16 ( $15\ \mu\text{mol}$ )

反应 3 小时后, 用含 5% 盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于 50℃ 真空干燥至恒重, 得聚合物 0.005g。

#### 实施例 59

将催化剂 A-1 ( $16\mu\text{mol}$ ,  $7.2\times 10^{-3}\text{M}$  的甲苯溶液),  $\text{AlEt}_3$  ( $\text{Al/Ti}=20$ ) 依次加入经抽烤的 15ml 的安培瓶中, 剧烈搅拌, 然后置于 50℃ 油浴中, 恒温一定时间, 加入 1ml 的己烯, 反应 1 小时后, 用含 5% 盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于 50℃ 真空干燥至恒重, 得聚己烯 0.12g。催化活性为  $0.75\times 10^4\text{ g PE/molTi hr}$ 。所得聚合物分子量  $M_w=18,000\text{g/mol}$ 。

#### 实施例 60

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 将催化剂 A-1 ( $18\mu\text{mol}$ ,  $7.2\times 10^{-3}\text{M}$  的甲苯溶液),  $\text{AlEt}_3$  ( $\text{Al/Ti}=20$ ) 依次加入经抽烤的 15ml 的安培瓶中, 剧烈搅拌, 然后置于 50℃ 油浴中, 恒温一定时间, 加入 1ml 的甲基丙烯酸甲酯, 反应 12 小时后, 用含 5% 盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于 50℃ 真空干燥至恒重, 得聚甲基丙烯酸甲酯 0.1721g。催化活性为  $0.96\times 10^4\text{ g PE/molTi}$ 。所得聚合物分子量  $M_w=220,000\text{g/mol}$ , 分子量分布为 2.1。

#### 实施例 61

在 2 升的高压釜中, 氮气氛下, 依次加入 400ml 甲苯、6ml 15% 的 MAO, 室温下搅拌 15 分钟, 10ml 含  $29\mu\text{mol}$  催化剂 A-1 的甲苯溶液, 在剧烈搅拌下, 将丙烯加入, 压力保持在  $18\times 10^5\text{Pa}$ , 反应 0.5 小时后, 放空丙烯气体, 聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于 50℃ 真空干燥至恒重, 得聚乙烯 5.3g。

#### 实施例 62

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 依次将 1-己烯 0.5ml, 甲苯 5ml、MMAO (MMAO 与催化剂的摩尔比为 500) 加入经抽烤的 100ml 的聚合瓶中, 剧烈搅拌, 然后置于 40℃ 油浴中, 恒温一定时间, 将催化剂 A-1 ( $9\mu\text{mol}$ ) 加入, 补加甲苯至总体积为 15ml, 反应 10 分钟后, 用含 5% 盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于 50℃ 真空干燥至恒重, 得聚合物 1.49g, 其中己烯的含量为 5%。

#### 实施例 63

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 依次将 1-己烯 10ml, MMAO (MMAO 与催化剂的摩尔比为 500) 加入经抽烤的 100ml 的聚合瓶中, 剧烈搅拌, 然后置于 40℃ 油浴中, 恒温一定时间, 将催化剂 A-1 ( $9\mu\text{mol}$ ) 加入, 补加甲苯至总体积为 15ml, 反应 10 分钟后, 用含 5% 盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于 50℃ 真空干燥至恒重, 得聚合物 2.9g, 其中己烯的含量为 30%。

#### 实施例 64

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 依次将降冰片烯甲苯溶液 2ml (降冰片烯质量含量 67%), 甲苯 15ml、MMAO (MMAO 与催化剂的摩尔比为 500), 加入经抽烤的 100ml 的聚合瓶中, 剧烈搅拌, 然后置于 40℃ 油浴中, 恒温一定时间, 将催化剂 A-1 ( $9\mu\text{mol}$ ) 加入, 反应 20 分钟后, 用含 5% 盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于 50℃ 真空干燥至恒重, 得聚合物 0.89g, 其中降冰片烯的含量为 15%。

#### 实施例 65

在 0.1MPa 的乙烯气氛下,依次将降冰片烯甲苯溶液 25ml(降冰片烯质量含量 67%),甲苯 15ml、MMAO (MMAO 与催化剂的摩尔比为 500),加入经抽烤的 100ml 的聚合瓶中,剧烈搅拌,然后置于 40℃油浴中,恒温一定时间,将催化剂 A-1 ( $9\mu\text{mol}$ ) 加入,反应 20 分钟后,用含 5%盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后,于 50℃真空干燥至恒重,得聚合物 0.42g,其中降冰片烯的含量为 40%。

#### 实施例 66

在 0.1MPa 的氮气气氛下,依次将己烯 2ml,一定量的甲苯, MMAO (MMAO 与催化剂的摩尔比为 200),加入经抽烤的 25ml 的反应瓶中,剧烈搅拌,然后置于 50℃油浴中,恒温一定时间,将催化剂 A-1 ( $18\mu\text{mol}$ ) 加入,反应 1 小时后,终止反应。处理后得聚合物 0.32g。

#### 实施例 67

在 0.1MPa 的氮气气氛下,依次将降冰片烯甲苯溶液 2ml (降冰片烯质量含量 67%),一定量的甲苯, MMAO (MMAO 与催化剂的摩尔比为 500),加入经抽烤的 25ml 的反应瓶中,剧烈搅拌,然后置于 50℃油浴中,恒温一定时间,将催化剂 A-1 ( $15\mu\text{mol}$ ) 加入,反应 1 小时后,终止反应。经后处理得聚合物 0.052g。

#### 实施例 68

在 0.1MPa 的氮气气氛下,依次将甲基丙烯酸甲酯 1ml,一定量的甲苯, MMAO (MMAO 与催化剂的摩尔比为 20) 加入经抽烤的 20ml 的反应瓶中,剧烈搅拌,然后置于 50℃油浴中,恒温一定时间,将催化剂 A-1 ( $18\mu\text{mol}$ ) 加入,反应 12 小时后,终止反应。经后处理得聚合物 0.18g。

#### 实施例 69

在 0.1MPa 的乙烯气氛下,依次将降冰片烯甲苯溶液 2ml (降冰片烯质量含量 67%),甲苯 5ml、mMAO ( $\text{Al/Ti}=500$  摩尔比) 加入经抽烤的 100ml 的聚合瓶中,剧烈搅拌,然后置于 40℃油浴中,恒温一定时间,将催化剂 A-9 ( $12\mu\text{mol}$ ) 加入,反应 10 分钟后,用含 5%盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后,于 50℃真空干燥至恒重,得聚合物 0.72g,其中降冰片烯的含量为 21%。

#### 实施例 70

在 0.1MPa 的乙烯气氛下,依次将 1-己烯 2ml,甲苯 5ml、MMAO (MMAO 与催化剂的摩尔比为 500) 加入经抽烤的 100ml 的聚合瓶中,剧烈搅拌,然后置于 40℃油浴中,恒温一定时间,将催化剂 A-9 ( $9\mu\text{mol}$ ) 加入,反应 20 分钟后,用含 5%盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后,于 50℃真空干燥至恒重,得聚合物 1.51g,其中己烯的含量为 22%。

#### 实施例 71

在 0.1MPa 的乙烯气氛下,依次将 1-己烯 1ml,甲苯 15ml、MMAO (MMAO 与催

化剂的摩尔比为 500) 加入经抽烤的 100ml 的聚合瓶中, 剧烈搅拌, 然后置于 40℃ 油浴中, 恒温一定时间, 将催化剂 E-9 ( $4.5 \mu\text{mol}$ ) 加入, 反应 15 分钟后, 用含 5% 盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于 50℃ 真空干燥至恒重, 得聚合物 0.85g, 其中己烯的含量为 4.5%。

#### 实施例 72

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 依次将降冰片烯甲苯溶液 1.5ml (降冰片烯质量含量 67%), 甲苯 5ml、MMAO (MMAO 与催化剂的摩尔比为 500) 加入经抽烤的 100ml 的聚合瓶中, 剧烈搅拌, 然后置于 40℃ 油浴中, 恒温一定时间, 将催化剂 E-9 ( $4.5 \mu\text{mol}$ ) 加入, 反应 10 分钟后, 用含 5% 盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于 50℃ 真空干燥至恒重, 得聚合物 0.47g。

#### 实施例 73

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 将催化剂 A-1 的三烷基化合物 ( $2 \mu\text{mol}$ )、甲苯 20ml 依次加入经抽烤的 100ml 的圆底烧瓶中, 剧烈搅拌, 然后置于 50℃ 油浴中, 恒温一定时间, 再加入 mMAO (Al/Ti=500), 反应 0.5 小时后, 用含 5% 盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于 50℃ 真空干燥至恒重, 得聚乙烯 0.24g。

#### 实施例 74

将 200mg 配合物 A-1 的 30ml 甲苯溶液加至有 500mg 处理过的  $\text{SiO}_2$  ( $160\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , 60, 63-200  $\mu\text{m}$ ) 的反应瓶内, 加热至 100℃ 搅拌过夜。过滤, 固体用 20ml 甲苯洗几次后真空干燥 10h, 得到负载后的催化剂。

在 0.1MPa 的乙烯气氛下, 将上述所得到的催化剂 ( $2 \mu\text{mol}$ )、甲苯 20ml 依次加入经抽烤的 100ml 的圆底烧瓶中, 剧烈搅拌, 然后置于 50℃ 油浴中, 恒温一定时间, 再加入 mMAO (Al/Ti=500), 反应 0.5 小时后, 用含 5% 盐酸的乙醇终止反应。聚合物经沉淀、过滤、洗涤后, 于 50℃ 真空干燥至恒重, 得聚乙烯 2.6g。





子的基团, 且取代基也包括 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 的芳香烃基、C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> 的稠环烃基或 C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> 杂环化合物;

惰性功能性基团指不同于烃基与取代烃基的其他含碳功能基团, 该功能基团对在含该功能性基团的化合物可能参与的反应中均无实质性干扰, 这里所指功能性基团包括卤素、醚(如—OR<sup>34</sup> 或—TOR<sup>34</sup>)、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 酯基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 胺基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷氧基、硝基等含氧基团, 含氮基团, 含硅基团, 含锗基团, 含硫基团或含锡基团, 当化合物中该惰性功能性基团靠近金属原子时, 其与金属的配位能力不强于含配位原子的 A、D、E、F、Y、Z 基团, 即这些惰性功能性基团不应取代所希望的配位基团;

所述的卤素指氟, 氯, 溴, 碘;

含氮基团指  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NR}^{22} \\ | \end{array}$ 、—NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup> 及 —T—NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup> 或 —N(O)R<sup>25</sup>R<sup>26</sup>;

含磷基团指  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{PR}^{27} \\ | \end{array}$ 、PR<sup>28</sup>R<sup>29</sup>、—P(O)R<sup>30</sup>R<sup>31</sup> 或 —P(O)R<sup>32</sup>(OR<sup>33</sup>);

醚是指—OR<sup>34</sup> 或—TOR<sup>34</sup>;

含氧基团指羟基、烷氧基—OR<sup>34</sup>、包括—T—OR<sup>34</sup> 在内的带有醚键的烷基;

含硫基团指—SR<sup>35</sup>、—T—SR<sup>35</sup>、—S(O)R<sup>36</sup> 或 —T—S(O)<sub>2</sub>R<sup>37</sup>;

含硒基团指—SeR<sup>38</sup>、—T—SeR<sup>38</sup> 或 —T—Se(O)R<sup>39</sup>;

含硼基团指 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>B<sup>-</sup> 或 (R<sup>40</sup>BAr<sub>3</sub>)<sup>-</sup>;

含铝基团指烷基铝化合物、AlPh<sub>4</sub><sup>-</sup>、AlF<sub>4</sub><sup>-</sup>、AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>、AlBr<sub>4</sub><sup>-</sup>、AlI<sub>4</sub><sup>-</sup> 或 R<sup>41</sup>AlAr<sub>3</sub><sup>-</sup>;

含硅基团指—SiR<sup>42</sup>R<sup>43</sup>R<sup>44</sup>、—T—SiR<sup>45</sup>;

含锗基团指—GeR<sup>46</sup>R<sup>47</sup>R<sup>48</sup>、—T—GeR<sup>49</sup>;

含锡基团指—SnR<sup>50</sup>R<sup>51</sup>R<sup>52</sup>、—T—SnR<sup>53</sup> 或 —T—Sn(O)R<sup>54</sup>;

T: 是 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 的烃基或 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 的取代烃基或惰性功能性基团;

烷基铝化合物指取代基团直接与原子相连, 在与铝原子相连的基团中至少有一个是烷基。如甲基铝氧烷 (MAO)、MMAO、AlEt<sub>3</sub>、AlMe<sub>3</sub>、Al(i-Bu)<sub>3</sub>;

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup>、R<sup>30</sup>、R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>、R<sup>35</sup>、R<sup>36</sup>、R<sup>37</sup>、R<sup>38</sup>、R<sup>39</sup>、R<sup>40</sup>、R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>、R<sup>44</sup>、R<sup>45</sup>、R<sup>46</sup>、R<sup>47</sup>、R<sup>48</sup>、R<sup>49</sup>、R<sup>50</sup>、R<sup>51</sup>、R<sup>52</sup>、R<sup>53</sup>、R<sup>54</sup> 是指氢、C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 的烃基、卤素原子、C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 的取代烃基或惰性功能性基团, 上述基团彼此间可以相同也可以不同, 其中相邻基团可以彼此成键成环;

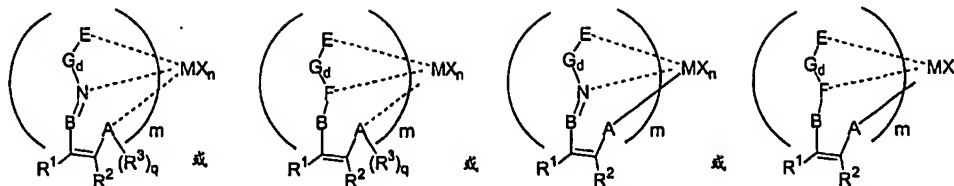
所述催化体系指上述催化剂、或上述催化剂负载于载体上、或上述催化剂和助催化剂 W 负载于载体上、或高分子载体化的催化剂、或催化剂和助催化剂 W、或高分子载体化的催化剂和助催化剂所形成的体系;

载体是氧化硅、氧化铝、氯化镁、氧化钛或它们的混合物或高分子载体;

助催化剂 W 是指一种中性的路易斯酸, 中性的路易斯酸是从金属 M 拔去 X 形成 (WX)<sup>-</sup>, 并当 (WX)<sup>-</sup> 是弱配位的阴离子时, W 可将烷基或氢转移到金属 M 上的烷基铝氧烷或改性的烷基铝氧烷; 或者组合使用下述两种化合物, 一种可将烷基或氢转移到金属 M 上的包括 AlEt<sub>3</sub>、AlMe<sub>3</sub>、Al(i-Bu)<sub>3</sub> 在内的烷基铝化合物, 以及另一种可从金属 M 拔去 X 的 Na[B(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] 或 Ag[B(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]、NaOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 或 AgOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、烷基铝化合物或硼烷 B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 形成的弱配位阴离子;

弱配位的阴离子是指包括 (R<sup>41</sup>)<sub>3</sub>AlX<sup>-</sup>、(R<sup>41</sup>)<sub>2</sub>AlX<sub>2</sub><sup>-</sup>、(R<sup>41</sup>)AlX<sub>3</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>B<sup>-</sup>、(R<sub>f</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 或 ((3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>B<sup>-</sup> 在内的相对不配位的阴离子。

2、如权利要求 1 所述的一种烯烃聚合及共聚合催化剂或催化体系, 催化剂特征结构式如下:



其中:

……: 指配位键、共价键或离子键;

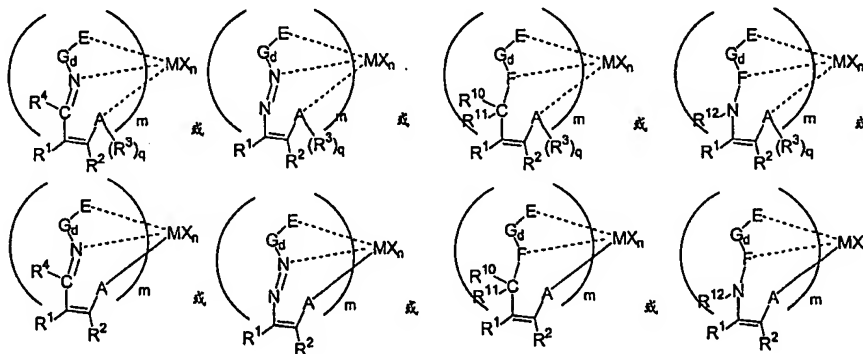
—: 指共价键或离子键;

A、B、E、G、d、q、m、M、n、X、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 与前述权利要求1中所述相同。

F: 指含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团、含磷基团,其中 N、O、S、Se、P 为配位原子;

催化体系、含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团、含磷基团的定义与权利要求1中所述相同。

3、如权利要求2所述的一种烯烃聚合及共聚合催化剂或催化体系,催化剂特征结构式如下:



其中:

……: 指配位键、共价键或离子键;

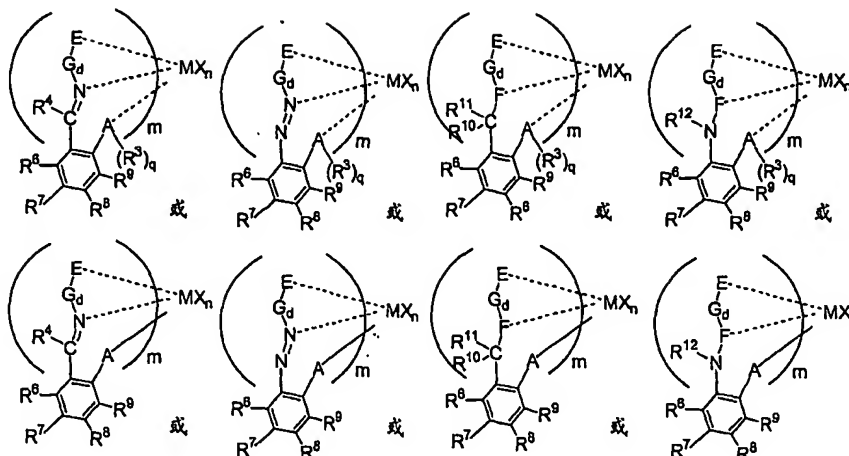
—: 指共价键或离子键;

$R^4$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ : 氢、 $C_1$ - $C_{30}$  的烃基、卤素原子、 $C_1$ - $C_{30}$  的取代烃基或惰性功能性基团,上述基团彼此间可以相同也可以不同,其中相邻基团可以彼此成键成环;

A、E、F、G、d、q、m、M、n、X、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 与前述权利要求2中所述相同;

催化体系、取代烃基、惰性功能性基团、含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团、含磷基团的定义与与权利要求1中所述相同。

4、如权利要求3所述的一种烯烃聚合及共聚合催化剂或催化体系,催化剂特征结构式如下:



其中:

……: 指配位键、共价键或离子键;

—: 指共价键或离子键;

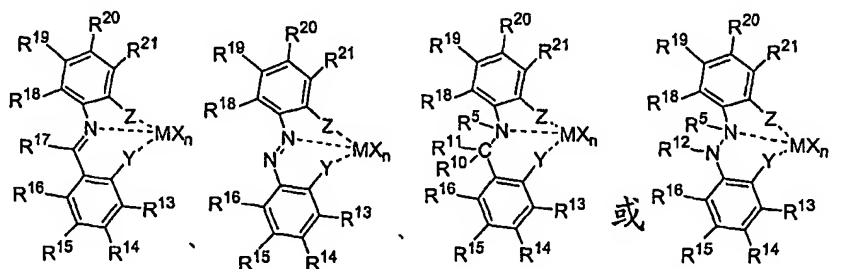
$R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ : 氢、 $C_1$ ~ $C_{30}$  的烃基、卤素原子、 $C_1$ ~ $C_{30}$  的取代的烃基或惰性功能性基团;

A、E、F、G、d、q、m、M、n、X、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  与前述权利要求 3 中所述相同;

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  可以相同也可以不同, 相邻基团可以彼此成键成环;

催化体系、取代烃基和惰性功能性基团其定义与权利要求 1 中相同。

5、如权利要求 4 所述的一种烯烃聚合及共聚合催化剂或催化体系, 催化剂特征结构式如下:



其中:

……: 指配位键、共价键或离子键;

—: 指共价键或离子键;

$R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ : 氢、 $C_1$ ~ $C_{30}$  的烃基、卤素原子、 $C_1$ ~ $C_{30}$  的取代烃基或惰性功能性基团, 上述基团彼此间可以相同也可以不同, 其中相邻基团可以彼此成键成环;

$R^5$  指氮上孤对电子、氢、 $C_1$ ~ $C_{30}$  的烃基、 $C_1$ ~ $C_{30}$  的取代的烃基、含氮基团包括  $-NR^{23}R^{24}$ 、 $-T-NR^{23}R^{24}$ 、 $-T-N(O)R^{25}R^{26}$ 、含磷基团包括  $-PR^{28}R^{29}$ 、 $-T-PR^{28}R^{29}$ 、 $-P(O)R^{30}R^{31}$ 、 $-T-P(O)R^{30}R^{31}$ 、 $-P(O)R^{32}(OR^{33})$ 、 $-T-P(O)R^{32}(OR^{33})$ ; 含氧基团包括羟基、烷氧基

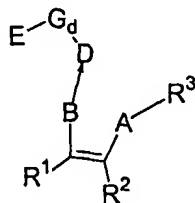
—OR<sup>34</sup>，带有醚键的烷基包括—T—OR<sup>34</sup>，含硫基团包括—SR<sup>35</sup>、—T—SR<sup>35</sup>，当 R<sup>5</sup> 为含氮基团、含磷基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团时，基团中 N、O、S、P 可以参与与金属的配位；

Y、Z：含氮基团、含硫基团、含氧基团、含磷基团、含硒基团；

T、M、X、n、催化体系、取代烃基、惰性功能基团、含氮基团、含磷基团、含硫基团、含氧基团、含硒基团的定义与前述权利要求 1 中所述相同。

6、如权利要求 1 所述的烯烃均聚及共聚合催化剂合成方法，其特征是在有机溶剂中和在 -78℃ 到回流的温度下，由下述结构式的配体或配体的负离子与金属化合物以摩尔比 1:0.1~6 反应 0.5~40 小时，

所述的配体结构式如下：



其中：d、A、B、D、E、G、→、—、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 与前述权利要求 1 中所述相同。

7、如权利要求 1 所述的烯烃均聚及共聚合催化剂合成方法，其特征是所述的金属化合物结构式为 MX<sub>g</sub>：

其中：g = 1、2、3、4、5 或 6；M、X 与前述权利要求 1 中所述相同。

8、如权利要求 1 所述的一种烯烃聚合及共聚合催化剂或催化体系的用途，其特征是直接或高分子载体化后或在助催化剂作用下作为均相或非均相体系催化烯烃聚合，该催化体系用于催化烯烃的包括齐聚在内的均聚合与共聚合，烯烃指乙烯、α-烯烃、苯乙烯、各种烯酸及其衍生物、烯醇及其衍生物、二烯烃、环烯烃或其它含功能性基团的烯烃在内的烯烃，所述的 α-烯烃是指丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯，4-甲基-1-戊烯和其混合物在内的 C<sub>3</sub>~C<sub>16</sub> 的烯烃；环烯烃指环戊烯、环己烯、降冰片烯等及其衍生物；含功能性基团的烯烃指醋酸乙烯酯、苯乙炔、丙烯腈、丙烯酰胺、烯基醚或烯酸酯在内的含惰性取代基的烯烃。

9、如权利要求 8 所述的一种烯烃聚合及共聚合催化剂的用途，其特征是所述的共聚合是乙烯与 α-烯烃的共聚、乙烯与含功能性基团的烯烃的共聚、α-烯烃与含功能性基团的烯烃的共聚及 α-烯烃彼此间的共聚，所述的烯烃、含功能性基团的烯烃或 α-烯烃的定义与前述权利要求 8 中所述相同。

10、如权利要求 8 所述的一种烯烃聚合及共聚合催化剂的用途，其特征是所述的催化剂是单独使用或用载体负载化后使用或高分子载体化后使用。

11、如权利要求 8 所述的一种烯烃聚合及共聚合催化剂的用途，其特征是所述的载体是包括氧化硅、氧化铝、氯化镁、以及高分子载体或几种载体的混合物在内的各种载体。

12、如权利要求 8 所述的一种烯烃聚合及共聚合催化剂的用途，其特征是催化剂或催化体系作为均相或非均相体系在聚合压力为 0.1~10MPa，聚合温度为 -50~150℃，催化剂与助催化剂的摩尔比是 1:1~5000 的条件下催化烯烃聚合，其中，催化剂或催化体系及助催化剂的定义如权利要求 1 所述，烯烃定义如权利要求 8 所述。

1/1

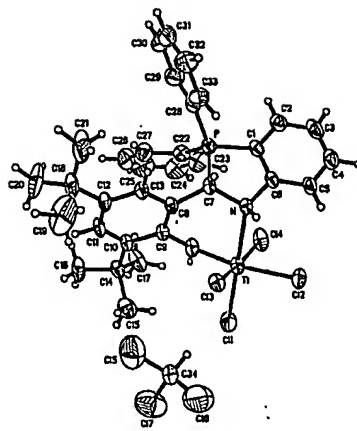


图 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN02/00425

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>7</sup> C08F4/60,10/02

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched(classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>7</sup> C08F4/60,4/62,4/64,10/00,110/00,210/00,C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the field searched

Electronic data base consulted during the international search(name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI,EPODOC,PAJ,EPPAT,USPAT,CNPAT

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant claim No.
P	US,B,6281303 (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 28.AUG. 2001 (28.08.01), column10-13, example 1, claim31-34.	1-12
X	CN,A,1297456 (EXXON CHEM PATENTS INC) 30.May 2001 (30.05.01), page5-8.	1-12
X	WO,A,0132723 (W.R.GRACE & CO.-CONN.) 10.MAY 2001(10.05.01) claim3.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason(as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17.September 2002(17.09.02)

Date of mailing of the international search report

03 OCT 2002

Name and mailing address of the ISA/

The Chinese Patent Office  
6, Xitucheng Road, Haidian District,  
Beijing, 100088, China

Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Cao Xianpeng

Telephone No. (86-010) 62093057

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/CN02/00425**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication Date
US-B-6281303	28-08-01	NONE	NONE
CN-A-1297456	30-05-01	WO-A-9957159 BR-A-9908887 EP-A-1084152 US-B-6294495	11-11-99- 21-11-00 21-03-01 25-09-01
WO-A-0132723	10-05-01	AU-A-1096001	14-05-01

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN02/00425

## A. 主题的分类

Int. Cl<sup>7</sup> C08F4/60,10/02

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

## B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

Int. Cl<sup>7</sup> C08F4/60,4/62,4/64,10/00,110/00,210/00,C07F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

WPI,EPODOC,PAJ,EPPAT,USPAT,CNPAT

## C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 包括相关段落的说明	相关的权利要求编号
P	US,B,6281303 (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 28.8 月. 2001 (28.08.01), 10-13 栏, 实施例 1, 权利要求 31-34.	1-12
X	CN,A,1297456 (EXXON CHEM PATENTS INC) 30.5 月 2001 (30.05.01), 5-8 页.	1-12
X	WO,A,0132723 (W.R.GRACE & CO.-CONN.) 10.5 月 2001 (10.05.01), 权利要求 3.	1-12

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

\* 引用文件的专用类型:

“A” 明确表示了一般现有技术、不认为是特别相关的文件

“E” 在先文件, 但是在国际申请日的同一日或之后公布的

“L” 对优先权要求可能产生怀疑或者用来确定另一篇引用文件的公布日期或其它特殊理由而引用的文件(如详细说明)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他手段的文件

“P” 在国际申请日之前但迟于所要求的优先权日公布的文件

“T” 在国际申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件; 当该文件被单独使用时, 要求保护的发明不能认为是新颖的或不能认为具有创造性

“Y” 特别相关的文件; 当该文件与其他一篇或多篇这类文件结合在一起, 这种结合对本领域技术人员是显而易见的, 要求保护的发明不能认为具有创造性

“&amp;” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

17.9 月 2002(17.09.02)

国际检索报告邮寄日期

03.10月2002 (03.10.02)

国际检索单位名称和邮寄地址

国家知识产权局专利局

中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号:

86-010-62019451

受权官员

曹宪鹏

电话号码: (86-010)-62093057



国际检索报告  
同族专利成员的情报

国际申请号  
PCT/CN02/00425

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
US-B-6281303	28-08-01	无	
CN-A-1297456	30-05-01	WO-A-9957159 BR-A-9908887 EP-A-1084152 US-B-6294495	11-11-99- 21-11-00 21-03-01 25-09-01
WO-A-0132723	10-05-01	AU-A-1096001	14-05-01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**